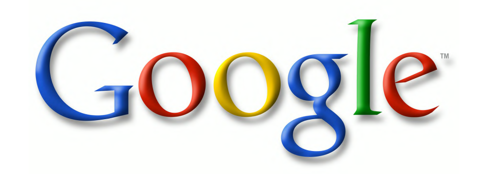


undlagen und Ergebnisse der flanzenchemie

von

Professor H. Euler

Erster Teil

BRAUNSCHWEIG,
Friedr. Vieweg & Sohn

ANKÜNDIGUNG.

... ag den ... ise der ... diesen ... nn das ... ologie, ... emiker ... haben, ... und je ... tigsten ... ndiger

... Nach- ... uf der ... Denkt ... B. an ... darin ... so er- ... uner- ... ischen ... auch ... ssens, der sich auf dem genannten Grenzgebiete nötig macht. Andererseits wird auch der Chemiker von Beruf an so vielen Stellen (siehe z. B. Stärke) auf die Errungenschaften botanischer Laboratorien hingewiesen und findet dieselben zweckmäßig in die chemische Systematik der Pflanzenstoffe eingereiht.

Jetzt liegt nur der erste Band vollendet vor, der naturgemäß in seinem Inhalte vorwiegend chemisch gehalten sein muß. Der folgende zweite Band dagegen wird auf das Physiologisch-Botanische sein Schwergewicht legen und nach dieser Richtung das angedeutete Verbindungsgebiet ausbauen. Somit kann dieses Werk den verschiedensten Kreisen Studierender und ausübender Berufspraktiker bestens empfohlen werden, und es wird sowohl als Nachschlagebuch, wie auch als wirkliches Lehrbuch für das große Verbindungsgebiet in knapper Kürze seinen eigenen Wert alsbald klarstellen.

Braunschweig, im Juli 1908.

Friedrich Vieweg und Sohn.

GRUNDLAGEN UND ERGEBNISSE

DER

PFLANZENCHEMIE

ERSTER TEIL

DAS CHEMISCHE MATERIAL DER PFLANZEN



J. Crawford

GRUNDLAGEN UND ERGEBNISSE

DER

PFLANZENCHEMIE

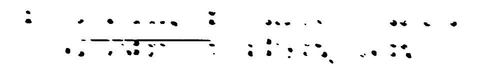
NACH DER SCHWEDISCHEN AUSGABE

BEARBEITET

VON

H. EULER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM



ERSTER TEIL

DAS CHEMISCHE MATERIAL DER PFLANZEN

MIT EINER ABBILDUNG IM TEXT

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1908

VORWORT.

Während die Physiologie des Tierkörpers mehrfach von hervorragenden Chemikern dargestellt worden ist, sind die zahlreichen, teilweise ausgezeichneten Hand- und Lehrbücher der Pflanzenphysiologie, welche bis jetzt erschienen sind, vom botanischen Standpunkt aus verfaßt; dabei sind naturgemäß die Resultate und Betrachtungsweisen der organischen und physikalischen Chemie gegenüber biologischen Anschauungen mehr oder weniger in den Hintergrund getreten.

Durch die lebhafte Forschung des letzten Jahrzehnts und besonders der letzten Jahre läßt sich nunmehr eine chemische Systematisierung des Pflanzenmaterials weitgehend durchführen, und nur wenige Pflanzenstoffe sind es, denen ein Platz in diesem System noch nicht angewiesen werden kann. Auf diese stets breiter und fester werdende Grundlage muß sich die wissenschaftliche Botanik in ihrer kommenden Entwickelung immer mehr stützen.

Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, auf Grund des gegenwärtigen Standpunktes der chemischen Forschung eine einheitliche und übersichtliche Beschreibung des pflanzlichen Stoffwechsels zu liefern, soweit pflanzenphysiologische Untersuchungen bereits einen Einblick in die Vorgänge gestatten.

Der hier vorliegende erste Teil der „Pflanzenchemie" ist aus Vorlesungen entstanden, welche der Verfasser an der Universität Stockholm gehalten hat.

In einem bald folgenden zweiten Teile sollen zunächst in Kürze die physikalisch-chemischen Gesetze behandelt werden, welche für die chemischen Umsetzungen der Pflanzen in Betracht kommen, und schließlich der Versuch gemacht werden, die vorher mitgeteilten chemischen und physikalisch-chemischen Tatsachen mit den biologischen Ergebnissen zu verknüpfen.

In CZAPEKs Biochemie der Pflanzen hat die deutsche Literatur ein umfangreiches Handbuch von seltener Vollständigkeit er-

halten, welches jedem sowohl chemischen als botanischen Forscher auf diesem Gebiete unentbehrlich sein wird. Indessen liegt es in der Natur der Sache, daß in einem derartigen Werke die Durchsichtigkeit um so mehr abnehmen muß, je mehr Aufmerksamkeit den zahlreichen Einzeltatsachen geschenkt wird, und so erschien neben diesem in seiner Art ausgezeichneten Werke, aus welchem sich der Verfasser oft Rat geholt hat, ein teilweise aus anderen Gesichtspunkten gewonnener Überblick derselben Wissenschaft wünschenswert. Von CZAPEKs Werk unterscheidet sich dieses Lehrbuch nicht nur durch den viel geringeren Umfang, sondern auch durch die Einteilung und Behandlung des Stoffes. Insbesondere wollte der Verfasser versuchen, ob nicht eine Zugrundelegung der chemischen Systematik die Festigkeit und Konsequenz einer derartigen Darstellung erhöhen würde. Den Anschluß an die Botanik gewinnt der Leser leicht durch die Lehrbücher der Pflanzenphysiologie. Neben PFEFFERs klassischem Werk liegt nunmehr JOSTs „Pflanzenphysiologie" in zweiter Auflage vor, welche sich wiederum durch die außerordentlich klare und kritische Verwertung der modernen chemischen Resultate auszeichnet.

Die angeführten Gesichtspunkte sind für die Auswahl des Stoffes bestimmend gewesen. Nur diejenigen chemischen Tatsachen sind aufgenommen, welche in der Pflanzenchemie Anwendung finden. Andererseits hat der Verfasser in bezug auf solche und nur solche Pflanzenbestandteile, deren chemische Natur bekannt ist, eine gewisse Vollständigkeit angestrebt. Dem Leser wird dadurch die Notwendigkeit erspart, die ihn bei botanischen Studien interessierenden Stoffe in anderen chemischen Lehrbüchern aufzusuchen.

Aus dem gleichen Grunde sind wichtigere analytische Untersuchungsmethoden in Kürze angegeben worden als Leitfaden für die Anstellung von kleineren Versuchen und Demonstrationen. Der Leser gewinnt außerdem ein konkreteres Bild des Gebietes, wenn er sich eine Vorstellung über die Art und Zuverlässigkeit der Methoden machen kann. Bei eingehenden Studien müssen natürlich die Originalvorschriften zu Rate gezogen werden, was durch Literaturhinweise erleichtert wird. Überhaupt habe ich geglaubt, mit Literaturhinweisen nicht sparen zu sollen, um den Leser in den Stand zu setzen, in speziellen Fragen direkt zu den Quellenschriften überzugehen. Es war nicht die Absicht, mit diesen Zitaten immer die grundlegenden Untersuchungen hervorzuheben, sondern hauptsächlich zuverlässige Arbeiten aus neuester Zeit anzugeben, mit deren Hilfe ältere Quellen leicht

aufgesucht werden können. Überhaupt konnte bei der Darstellung auf die geschichtliche Entwickelung, die man ja in vielen Lehr- und Handbüchern behandelt findet, keine Rücksicht genommen werden. Es ist der gegenwärtige Stand der Wissenschaft, welcher in diesem Buche zum Ausdruck kommen soll.

Mikrochemische Reaktionen sind nur gelegentlich mitgeteilt worden. Einesteils ist nicht wünschenswert, daß sie, besonders wenn es chemisch unbekannte Farbeneffekte sind, von Botanikern mehr angewandt werden, als dies bereits der Fall ist; andererseits sind die vorhandenen Methoden jedem Botaniker leicht zugänglich, z. B. durch die bekannten Handbücher von STRASBURGER oder durch ZIMMERMANNS Mikrotechnik.

Ferner hat der Verfasser geglaubt, ein so großes und eigenes Gebiet, wie die Bakteriologie ist, welche bereits eine Wissenschaft für sich bildet, im allgemeinen ausschließen zu können, und hat nur diejenigen Bakterienwirkungen erwähnt, welche in nächster Beziehung zu dem Leben höherer Pflanzen stehen.

Ein Blick auf das Register zeigt, wie groß das Material ist, welches hier in Betracht kommt. Mit Rücksicht auf den Umfang war deshalb die größte Kürze in bezug auf die Form der Darstellung geboten. Es war meine Absicht, alle chemischen Einzeltatsachen in diesem Teile zu sammeln, um nicht die im letzten Teile folgende, zusammenfassende Behandlung des Stoffwechsels damit stören zu müssen.

Da der Verfasser in der systematischen Botanik selbst wenig geschult ist, war ihm eine fachwissenschaftliche Hilfe von um so größerem Wert, und er möchte deswegen auch hier nicht unterlassen, den großen Anteil zu erwähnen, den Frau Dr. ASTRID EULER an der Ausarbeitung des Buches hat.

Seit dem Erscheinen der schwedischen Auflage haben einige Fachgenossen die Freundlichkeit gehabt, mir Zusätze und Verbesserungen vorzuschlagen. Besonders möchte ich dafür Herrn Prof. Dr. O. ASCHAN, Helsingfors, und meinem Kollegen an der Universität Stockholm, Prof. Dr. G. LAGERHEIM, bestens danken. Zur Reproduktion des Chlorophyllspektrums hat Herr Prof. Dr. WILLSTÄTTER seine Originalzeichnung gütigst zur Verfügung gestellt.

Stockholm, im Mai 1908.

H. Euler.

INHALTSÜBERSICHT.

A. Stickstofffreie aliphatische Verbindungen.

B. Stickstofffreie cyklische Stoffe.

C. Stickstoffhaltige Stoffe.

ABKÜRZUNGEN.

Ann.: LIEBIGs Annalen der Chemie.
Ann. Chim. Phys.: Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Inst. PASTEUR: Annales de l'Institut PASTEUR.
Arb. K. Ges.-Amt: Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin.
Arch. d. Pharm.: Archiv der Pharmazie.
Biochem. Z.: Biochemische Zeitschrift.
Biochem. Zbl.: Biochemisches Zentralblatt.
Bot. Ber.: Berichte d. deutschen botanischen Gesellschaft.
Bot. Zbl.: Botanisches Zentralblatt.
Bull. Acad. Roy. Belg.: Bulletin de l'Académie Royale de Belgique.
Bull. Soc. Chim.: Bulletin de la Société Chimique de France.
C. r.: Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris).
Ch. Zbl.: Chemisches Zentralblatt.
Ch.-Ztg.: Chemiker-Zeitung (Cöthen).
Chem. Ber.: Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft.
Chem. News: Chemical News.
H.: HOPPE-SEYLERs Zeitschrift f. physiologische Chemie.
HOFM. Beitr.: HOFMEISTERs Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie.
Jb. wiss. Bot.: Jahrbuch für wissenschaftliche Botanik.
J. Am. Ch. Soc.: Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc.: Journal of the Chemical Society (London).
J. of Physiol.: Journal of Physiology.
J. pr. Ch.: Journal für praktische Chemie.
Monatsh. f. Ch.: Wiener Monatshefte für Chemie.
Proc. Chem. Soc.: Proceedings of the Chemical Society (London).
Proc. Roy. Soc.: Proceedings of the Royal Society (London).
Z. anal Ch.: Zeitschrift f. analytische Chemie.
Z. angew. Ch.: Zeitschrift f. angewandte Chemie.
Z. f. Elektroch.: Zeitschrift f. Elektrochemie.
Z. f. Mikr.: Zeitschrift f. Mikroskopie.

F.: Schmelzpunkt. Kp.: Siedepunkt.

Einleitung.

Mit jedem experimentellen Fortschritt in der Pflanzenphysiologie wird es deutlicher, daß diese Wissenschaft früher oder später mit der Pflanzenchemie zusammenfallen wird. Seitdem es allgemein anerkannt ist, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen chemischen Reaktionen außerhalb und innerhalb des lebenden Organismus nicht besteht, muß es die Aufgabe der Physiologie sein, die Lebenserscheinungen als chemische Reaktionen darzustellen. Wir kennen die Funktionen eines Organes in dem Maße, als wir den Betrieb in dieser chemischen Fabrik klarlegen können. Die Umsetzungen von Materie und Energie dieser Fabrik bestimmen die Bedeutung des Organes für die Pflanze, und die übrigen Faktoren, welche gegenwärtig in das Gebiet der Physiologie fallen, spielen ihre Rolle gerade durch den Einfluß, den sie auf die chemischen Reaktionen ausüben. Die Wirkung des Lichtes, der Wärme und der Elektrizität auf lebende Pflanzen wird sich in Übereinstimmung mit den Grundsätzen der Photochemie, der Thermochemie und der Elektrochemie in eine größere oder geringere Zahl einfacher Reaktionen auflösen lassen.

Zwar gibt es noch immer Forscher, welche wohl zugeben, daß die physiologischen Erscheinungen durch chemische und physikalische Gesetze geregelt werden, aber diese Gesetze für prinzipiell unzureichend halten, um zahlreiche, noch unaufgeklärte Lebensvorgänge verständlich zu machen, welche als ausgezeichnete Anpassungen an die Daseinsbedingungen der Pflanze erscheinen und deswegen unter dem Namen Biologie im engeren Sinne zusammengefaßt worden sind. Es ist jedoch nicht zweifelhaft, daß diese Grenze sich auf die Dauer nicht aufrecht halten läßt; ist ihre Existenz und Lage doch durch nichts anderes bestimmt, als durch die Lücken unserer rein chemischen Kenntnisse, durch die Mängel unserer Arbeitsmethoden und endlich durch die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Lebenserscheinungen.

Sogar die morphologischen Differenzierungen werden sich einmal als das Resultat aus des Organes chemischer Aufgabe darstellen lassen. Die Entwickelungslehre läßt vermuten, daß jede dieser lebenden Fabriksanlagen im Laufe der Zeit die Ausbreitung und Einrichtung erhalten hat, welche für ihre chemische Wirksamkeit am geeignetsten ist.

Diese Sätze dürfen keineswegs als eine Überschätzung der rein chemischen Seite der Physiologie gedeutet werden. Die Gesetze des chemischen Geschehens haben ihre Grundlagen, wenn man so will, in der Physik, und die materielle Bilanz eines Organes hängt mit der Energiebilanz ebenso eng zusammen, wie in einer chemischen Fabrik.

Es ist somit unsere Aufgabe, für jedes chemische Organ die Wandlungen der Materie und Energie darzustellen, und zwar so quantitativ, als unsere jetzigen Kenntnisse es erlauben. Im letzten Teil der Arbeit soll versucht werden, die bisher gewonnenen chemischen und physikalischen Ergebnisse zu einer Folge von Bildern der lebenden Pflanze zu vereinen.

Da eine solche Darstellung in erster Linie die Kenntnis des Baumaterials voraussetzt, d. h. die Einsicht in die chemische Natur der Pflanzenstoffe, so ist die erste Hälfte dieses Buches der Beschreibung der Konstitution und Eigenschaften derjenigen Körper gewidmet, welche am Stoffwechsel der Pflanzen beteiligt sind. In diesem Teil müssen sowohl für die Anordnung als auch für die Auswahl des Stoffes chemische Gesichtspunkte maßgebend sein; ist doch die physiologische Bedeutung großer chemischer Gruppen noch völlig unbekannt. Andererseits ist aber unser Ziel die Einsicht in das Pflanzenleben, und Konstitutionsproblemen oder synthetischen Methoden, welche uns diesem Ziel nicht direkt näher bringen, kann hier kein Raum gegeben werden.

Ebenso wichtig wie eine sichere Materialkunde ist ferner die Beherrschung der physikalisch-chemischen Gesetze, welche die chemischen Umsetzungen bestimmen. Eine Darstellung dieser Gesetze scheint mir um so notwendiger, als dieselben noch immer nicht genügend in den biologischen Lehrbüchern Berücksichtigung gefunden haben. Unabhängig von speziellen Theorien der physikalischen Chemie, wird das Streben und die Fähigkeit zu quantitativer Beobachtung für die Entwickelung und den Erfolg der Biologie von größter Bedeutung sein.

A. Stickstofffreie aliphatische Verbindungen.

Kap. I. Alkohole.

Definition und Eigenschaften. Aliphatische oder Fett-Alkohole sind Hydroxylderivate von Kohlenwasserstoffen mit offener Kohlenstoffkette. In freiem Zustande bilden dieselben selten einen wesentlichen Bestandteil der Pflanzen, aber teils als Spaltprodukte bei Gärungsvorgängen, teils als Komponenten wichtiger Verbindungen, besonders der Fette, sind sie von großer physiologischer Bedeutung. Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen sind die Alkohole ein- oder mehrwertig. Die niedrigeren, einwertigen Alkohole sind flüchtige und wasserlösliche Flüssigkeiten; die höheren Glieder derselben Reihe sind schwer lösliche Öle oder feste, in Wasser fast unlösliche, dagegen in organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Benzol) leicht lösliche Körper. Bei den höheren Alkoholen steigt die Löslichkeit in Wasser mit der Anzahl der Hydroxylgruppen; bei hohem Hydroxylgehalt besitzen die Substanzen süßen Geschmack und erinnern ihren äußeren Eigenschaften nach erheblich an die Zuckerarten.

Reaktionen. Ihrem chemischen Bau nach entsprechen die Alkohole den Basen der anorganischen Chemie, und analog mit diesen treten sie mit Säuren unter Wasserverlust zu Estern zusammen, welche den Salzen entsprechen:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + \underset{\text{Äthylalkohol}}{HO.C_2H_5} \rightleftarrows \underset{\text{Äthylacetat}}{CH_3.CO.OC_2H_5} + H_2O.$$

Mit organischen Säuren tritt diese Esterbildung ziemlich langsam ein, man beschleunigt deswegen die Reaktion durch Zusatz von Mineralsäuren (HCl oder H_2SO_4). Eine ähnliche, katalytische Wirkung üben vermutlich bei allen Estersynthesen in Pflanzen gewisse Enzyme aus. Durch diese Hilfsmittel kann andererseits das Wasser die entgegengesetzte Reaktion herbeiführen, nämlich die Spaltung der Ester in ihre Bestandteile. Demzufolge ist die Esterbildung nie vollständig, sondern bleibt in einer Gleichgewichtslage zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser stehen (vgl. Teil II, Kap. II).

Die Anhydride der Alkohole, die Äther, kommen im Pflanzenreiche nicht vor.

Bei der Oxydation verhalten sich die Alkohole verschieden, je nach der Stellung des Hydroxyls im Molekül. Die sogenannten primären Alkohole liefern unter Wasserstoffverlust Aldehyde; die primäre Alkoholgruppe, $.CH_2OH$, geht hierbei in die Aldehydgruppe, $.CH:O$, über:

$$CH_3.CH_2OH + O = CH_3.CHO + H_2O$$

Äthylalkohol — Acetaldehyd

$$(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2OH + O = (CH_3)_2:CH.CH_2.CHO + H_2O.$$

Gärungsamylalkohol — Isovaleraldehyd

Analog geht die Gruppe $:CHOH$, welche die sekundären Alkohole auszeichnet, in die den Ketonen eigene Carbonylgruppe $.CO.$ über:

$$CH_3.CH.OH.CH_3 + O = CH_3.CO.CH_3 + H_2O.$$

Isopropylalkohol — Aceton

Die tertiäre Alkoholgruppe, $\vdots C.OH$, ist nicht weiter oxydierbar, statt dessen wird bei der Oxydation das Molekül unter Bildung von Ketonen und Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt gesprengt, z. B.:

$$(CH_3)_3 \vdots C.OH + 4O = (CH_3)_2:CO + CO_2 + 2H_2O.$$

Trimethylcarbinol — Aceton

Ungesättigte Alkohole zeigen außer den allgemeinen Alkoholreaktionen auch das chemische Verhalten der Doppelbindung, sie addieren Wasserstoff, Halogene usw.

Systematisch analog mit den Alkoholen sind die Phenole, insofern dieselben Hydroxyl in Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffrest enthalten. Ihrem chemischen Charakter nach sind dieselben jedoch von den Alkoholen so wesentlich verschieden, daß sie nicht zu denselben gerechnet werden können. Es beruht dies in erster Linie darauf, daß die Phenole sich von cyklischen Kohlenwasserstoffen mit aromatischem Kern ableiten. Sie werden im Kap. VIII besonders behandelt.

Einwertige, gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

Finden sich in einigen Sekreten und flüchtigen Ölen entweder in freier Form oder öfter als Ester, hauptsächlich von Fettsäuren: Fruchtessenzen und Wachse (Kap. III und V). Wichtiger ist, daß diese Alkohole als normale Spaltprodukte bei der sowohl in höheren als niederen Pflanzen vorkommenden, intramolekularen Atmung auftreten, und besonders bei der alkoholischen Gärung der Hefe (Teil 3).

Eine andere biologisch wichtige Bildung einwertiger Alkohole hat neuerdings (Chem. Ber. 39 und 40) F. Ehrlich aufgefunden und als „alkoholische Gärung der Aminosäuren“ bezeichnet; sie wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$R.CH(NH_2).CO_2H + H_2O = R.CH_2OH + CO_2 + NH_3.$$

Auf diese „Gärung“ ist die Bildung von Fuselöl zurückzuführen (siehe unten).

Methylalkohol, $CH_3.OH$, Kp. 66°, ist in freier Form in unreifen Früchten von *Heracleum giganteum*, in der Kalmuswurzel und in Gras (?) gefunden worden. Der Salicylsäureester bildet den Hauptbestandteil des Wintergrünöls (*Gaultheria procumbens*); der Buttersäureester kommt in *Heracleum*-Früchten vor.

Äthylalkohol, $CH_3.CH_2OH$, F. —112°, Kp. 78°, ist bekanntlich das eine Hauptprodukt der gewöhnlichen Gärung:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol}}{2\,C_2H_5.OH} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2}.$$

Kommt sowohl in freiem Zustande wie als Fettsäureester in unreifen Früchten einiger Umbelliferen vor (*Heracleum* u. a.). In frischen Blättern (Berthelot). Durch Godlewski, Mazé, Palladin und Kostytschew (H. 48) sowie von Stoklasa (Bot. Ber. 24) ist Äthylalkohol als allgemeines Spaltprodukt der intramolekularen Atmung in Samenpflanzen nachgewiesen worden.

Analytische Methoden. Zum qualitativen Nachweis von Alkohol in Pflanzenextrakten dienen:

1. Die Jodoformprobe (Lieben). Die Lösung wird erwärmt, ein Jodkristall zugesetzt, hierauf Kali bis zur Entfärbung; ein Alkoholgehalt von 1 : 2000 an wird durch Jodoformbildung erkannt (charakteristischer Geruch, Gelbfärbung, bei Abkühlung gelbe Kristalle). Nach Hager werden zur erwärmten Lösung zuerst 5 bis 6 Tropfen 10proz. Kalilauge zugesetzt, hierauf etwas Jodjodkalium, dann wieder Kali bis zur Entfärbung.

2. Die Überführung in den p-Nitrobenzoesäureester, $C_9H_9O_4N$, F. 57°, oder in den Benzoesäureester, welch letzterer durch den Geruch erkannt wird. (Benzoesäuremethylester riecht ähnlich.)

3. Die Oxydationsprodukte, welche mit Chromsäuremischung erhalten werden: Acetaldehyd und Essigsäure.

Quantitativ kann der Äthylalkohol nach wiederholter Destillation durch Bestimmungen des spezifischen Gewichtes oder des Gefrierpunktes des Destillates bestimmt werden. Zeisels und Fantos Jodidmethode für Glycerin (S. 33) ist neuerdings von Stritar für die Bestimmung des Methyl- und Äthylalkohols ausgearbeitet worden (Z. anal. Ch. 50, 22).

Titrimetrisch wird Äthylalkohol mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Als Nebenprodukte bei der Gärung entstehen mehr oder weniger sparsam höhere Alkohole (Fuselöl) der gleichen Reihe, nämlich:

n-Propylalkohol, $CH_3.CH_2.CH_2OH$, Kp. 97°,

Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol), $(CH_3)_2:CH.CH_2OH$, Kp. 108°,

d-Amylalkohol, $CH_3(C_2H_5):CH.CH_2OH$, und **Isoamylalkohol,** $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2OH$, Kp. 131° (Gärungsamylalkohol), stammen, ersterer aus dem Isoleucin, letzterer aus dem Leucin der Hefezellen (F. Ehrlich). Isoamylalkohol ist der Hauptbestandteil des Fuselöls, soll jedoch nicht in Reinzüchtungen von *Saccharomyces ellipsoides* entstehen (Gentil). Ferner

Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, sowie ein zweiwertiger Alkohol, **Isobutylenglycol,** $CH_2OH.C(CH_3)_2OH$, und Glycerin (S. 7).

n-Butylalkohol, $CH_3(CH_2)_3.OH$, Kp. 117°, tritt esterifiziert im Römisch-Kamillenöl auf (von *Anthemis nobilis*);

n-Hexyl- und n-Octylalkohol ebenfalls als Essigsäure- und Buttersäureester im Fruchtöl von *Heracleum* und *Pastinaca*. Bei letzterer fast reines

Octylbutyrat. Angelica- und Tiglinsäureester eines aktiven Hexylalkohols ($[\alpha]_D = +8,2^0$) kommen im Römisch-Kamillenöl vor.

Methyl-n-heptylcarbinol, $CH_3(CH_2)_6.CHOH.CH_3$, und

Methyl-n-nonylcarbinol, $CH_3(CH_2)_8.CHOH.CH_3$, sind sekundäre Alkohole, welche zusammen mit den entsprechenden Ketonen (s. diese) sich im Rautenöl (*Ruta graveolens*) finden.

Methyl-, Äthyl-, Isobutyl- und Amylalkohol sind auch in Auszügen von *Eucalyptus amygdalina* aufgefunden worden.

Vgl. ferner Wachsarten (Kap. V) und Phytosterine (Kap. XVI).

Einwertige, ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$.

Allylalkohol, C_3H_6O, geht bei vorsichtiger Oxydation in Glycerin über:

$$CH_2:CH.CH_2OH + H_2O + O = CH_2OH.CHOH.CH_2OH.$$

Gewöhnlich führt die Oxydation zum entsprechenden Aldehyd Acroleïn.

Eine Anzahl ungesättigter, höherer Alkohole von angenehmem Geruch finden sich in vielen ätherischen Ölen. Sie sind den Terpenen verwandt, welchen sie auch gleichen, besitzen aber eine offene Kohlenstoffkette und werden deswegen als aliphatische Terpenalkohole bezeichnet. Oft treten sie in optisch-aktiven Modifikationen auf, und die Doppelbindungen bedingen geometrische Isomerie. Hierher gehören:

Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, rechtsdrehend im Citronellöl. Die linksdrehende Form vielleicht im Rosenöl („Rhodinol") und im Geraniumöl (s. unten). Wird zum entsprechenden Aldehyd Citronellal oxydiert.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 121° bei 17 mm, kann bis zu 75 Proz. des indischen Geraniumöls (Lemongrasöl, Palmarosaöl) von *Andropogon schoenanthus* (*Cymbopogon Martini* Stapf) ausmachen, ferner bis zu 30 bis 40 Proz. des Citronellöls (von *A. nardus*). Sein Essigsäureester ist Hauptbestandteil (60 Proz.) im Öl von *Eucalyptus Mac Arthuri*, das auch den freien Alkohol enthält. Dieser kommt ferner im Pelargon-, Lavendel-, Rosen-, Sassafras-, Citronen- und Petitgrainöl (aus *Citrus bigaradia*), sowie in anderen Ölen vor. Der entsprechende Aldehyd ist Citral. Optisch-inaktiv.

Linalool oder **Likariol,** ein mit dem vorigen isomerer, tertiärer Alkohol, ist ebenfalls sehr verbreitet. Die linksdrehende Form findet sich im Linaloe-(Likari-)öl aus Citronenholz (*Acrodiclidium*) — das Öl selbst ist rechtsdrehend — zu 40 Proz. im Bergamottöl (*Citrus bergamia*), wo teilweise mit Essigsäure verestert; im Orangenblütenöl (30 Proz.), im Rosenöl und bei zahlreichen Labiaten. Höchster Drehwert $[\alpha]_D^{15} = -20^0\,7'$. Die rechtsdrehende Form findet sich im Corianderöl und vielleicht in Jasminblüten. Kp. 197° bei 738 mm.

Nerol, ein anderer, mit Geraniol isomerer Alkohol von nicht ganz sichergestellter Konstitution, ist in Orangenblüten und in vielen geraniol- oder linaloolhaltigen Ölen nachgewiesen worden, woselbst er sich durch Umlagerung aus Linalool bilden dürfte.

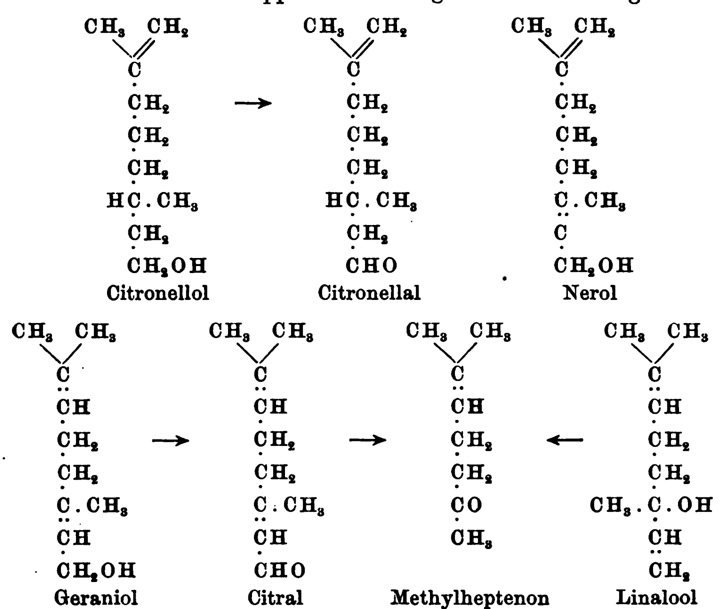
Die entsprechenden Terpenaldehyde sind gleichfalls wohlriechende Bestandteile flüchtiger Pflanzenöle und seien in diesem Zusammenhange erwähnt.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, Kp. 203 bis 204°, macht etwa 30 Proz. des Citronellöls (*Andropogon nardus*) und einen Teil des Citronenöls aus. Ist Hauptbestandteil im Öl von *Eucalyptus citriodora*, ferner bei *E. maculata*. $[\alpha]_D = +13°$.

Citral oder **Geranial,** $C_{10}H_{16}O$, Kp. 226°; im Lemongrasöl bis zu 80 Proz., im Orangen- und Citronenöl (7 Proz.), bei *Eucalyptus*-Arten und anderen. Inaktiv. Wird durch wasserentziehende Mittel glatt in Cymol übergeführt. Liefert beim Kochen mit Alkali ein aliphatisches Terpenketon:

Methylheptenon, $C_8H_{12}O$, welches auch bei der Oxydation von Geraniol und Linalool entsteht. Es spielte eine Rolle bei der Konstitutionsbestimmung der olefinischen Campherarten, wie die aliphatischen Terpenalkohole und Terpenaldehyde auch genannt werden. In geringer Menge nativ im Linaloe- und Lemongrasöl.

Die Konstitutionsformeln dieser besonders von TIEMANN und SEMMLER bearbeiteten Gruppe sind im folgenden zusammengestellt:



Dreiwertige Alkohole.

Glycerin, $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$, ist ein nicht unbedeutendes Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung (3 Proz. der vergorenen Zuckermenge) und wird hier wenigstens zum Teil direkt aus dem Zucker gebildet (BUCHNER und MEISENHEIMER, Chem. Ber. 39), wohl auch zum Teil aus dem Hefefette (DELBRÜCK). Physiologisch viel wichtiger als das freie Glycerin sind indessen seine Fettsäureester, die Fette (Kap. IV). Läßt sich in Kristallen vom Schmelzp. 20° erhalten, bildet aber gewöhnlich eine dicke, süße Flüssigkeit, welche sich in Wasser äußerst

leicht löst und aus dieser Lösung durch Alkohol und Äther wieder ausgezogen werden kann. Der analytische Nachweis ist bei den Fetten erwähnt; bei der trockenen Destillation entsteht Acroleïn. Die im Pflanzenreiche so gewöhnliche Isopropylgruppe, $CH_3.CH.CH_3$, besonders häufig bei den Terpenen, verdankt wohl in vielen Fällen ihre Entstehung dem Glycerin. Es wird ja z. B. das Glycerin durch HJ zu Isopropyljodid reduziert.

Vierwertige Alkohole bilden zusammen mit den noch höherwertigen Repräsentanten der Klasse die sogenannten Zuckeralkohole.

Erythrit, $CH_2OH(CHOH)_2CH_2OH$, kommt bei Protococcaceen, *Trentepohlia iolithus*, sowie verestert in mehreren Flechten vor. Bei *Roccella* u. a. bildet Erythrit mit Lecanorsäure den Ester Erythrin. — Große Kristalle, F. 112°.

Unter den **fünfwertigen Alkoholen** hat man nur den **Adonit,** CH_2OH $(CHOH)_3CH_2OH$, in der Natur sicher angetroffen (*Adonis*). Optisch inaktiv.

Sechswertige Alkohole nehmen dagegen einen hervorragenden Platz als Reservestoffe sowohl höherer als niederer Pflanzen ein, was ohne Zweifel durch die nahe Verwandtschaft dieser Alkohole mit den Zuckerarten bedingt ist.

d-Mannit, $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, entsteht bei der Reduktion von Mannose und Fruktose und dürfte als Reservenährstoff diese Verbindungen oft vertreten. Gleich denselben ist Mannit innerhalb verschiedener Pflanzengruppen weit verbreitet, und findet sich besonders reichlich in Pilzen — wo offenbar aus Trehalose hervorgehend — sowie unter den Samenpflanzen bei Oleaceen, im Saft der Mannaesche (*Fraxinus ornus*), ferner bei *Evonymus*, in der Frucht von *Prunus laurocerasus* usw. Kristallisiert leicht in strahlenförmig angeordneten, feinen Nadeln, F. 166°. Reduziert Fehlings Lösung selbst nicht; $[\alpha]_D = -25°$. Die Strukturformeln für Mannit und isomere Zuckeralkohole sind im Kap. VII zu finden.

Zur Bestimmung von Mannit, z. B. in Pilzen, entfettet man das möglichst rasch getrocknete, am besten chloroformierte Material (weil sonst Trehalose in Mannit übergehen kann) mit Äther, kocht dann mit Alkohol aus, konzentriert die Lösung und läßt kristallisieren.

d-Sorbit, isomer mit Mannit, ist derjenige Alkohol, welcher dem Traubenzucker entspricht. Nachgewiesen in Früchten der Pomoideen und Prunoideen, zuerst in Vogelbeeren, später in Äpfeln, Birnen und Mispeln.

d-Idit, isomer mit den vorhergehenden, findet sich gleichfalls im Vogelbeersaft. Schwach linksdrehend. Wurde früher als Sorbierit bezeichnet und als achtatomiger Alkohol angesehen, bis Bertrand seine Identität mit synthetisch dargestelltem d-Idit nachwies (C. r. 139).

i-Dulcit, gleichfalls isomer mit den drei vorigen, besitzt aber höheren Schmelzpunkt, 186°. Angetroffen bei Scrophulariaceen (Melampyrit), Celastraceen und einigen anderen Pflanzen. Geht bei der Oxydation in Galactose, dann in Schleimsäure über und läßt sich durch diese Reaktionen nachweisen.

Siebenwertige Alkohole dürften in einigen Fällen ebenfalls Kohlehydrate ersetzen. Pflanzenprodukte sind:

Perseït, $CH_2OH(CHOH)_5CH_2OH$, in den Samen von *Persea gratissima*, und

Volemit, damit isomer, in *Lactarius volemus*, sowie im Rhizom mehrerer *Primula*-Arten.

Kap. II. Aldehyde und Ketone.

Aldehyde.

Definition und Verhalten. Aldehyde sind oben als Oxydationsprodukte primärer Alkohole definiert worden. Sie sind durch die Gruppe $.CH:O$ gekennzeichnet, welche, vermöge des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms, ihnen eine hohe Reaktionsfähigkeit verleiht. Sie werden sehr leicht zu Säuren oxydiert und sind demgemäß kräftige Reduktionsmittel, welche z. B. Silber aus Silbersalzen ausfällen. Dabei geht die Aldehydgruppe in Carboxyl über; es entstehen Carbonsäuren:

$$CH_3.CHO + O = CH_3.CO.OH.$$

Den Aldehyden kommt die Fähigkeit zahlreicher Additionsreaktionen zu, wobei die doppelte Sauerstoffbindung gelöst wird:

1. Mit sauren Alkalisulfiten entstehen oxysulfosaure Salze, welche von Soda wieder zerlegt werden und sich zur Abscheidung und Reinigung der Aldehyde gut eignen; über die Festigkeit dieser Bindung siehe Kerp, Arb. K. Ges.-Amt **21**:

$$CH_3.CH:O + NaHSO_3 = CH_3.CH<^{OH}_{SO_3Na}$$

Acetaldehyd — Äthylidenoxysulfonat

2. Ammoniak und Cyanwasserstoff werden unter Bildung von Oxyaminen (Aldehydammoniaken) bzw. Oxynitrilen (Cyanhydrinen) aufgenommen:

$$CH_3.CH<^{OH}_{NH_2} \qquad CH_3.CH<^{OH}_{CN}$$

Aldehydammoniak — Äthylidencyanhydrin

Mit Alkoholen entstehen unter gewissen Bedingungen die ätherartigen **Acetale**, z. B. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$.

Durch Reduktionsmittel (nascierenden Wasserstoff) werden die Aldehyde in primäre Alkohole übergeführt. Hydroxylamin tritt mit dem doppelt gebundenen Sauerstoff in Reaktion und führt zu Oximen:

$$CH_3.CHO + H_2N.OH = CH_3.CH:N.OH + H_2O.$$

Mit Phenylhydrazin entstehen in analoger Weise Hydrazone:

$$CH_3.CHO + H_2N.NH.C_6H_5 = CH_3.CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Phenylhydrazin — Aldehydphenylhydrazon

Auch mit Aminen treten die Aldehyde unter Wasserverlust zusammen, wobei die sogenannten Schiffschen Basen entstehen, welche sich leicht polymerisieren:

$$xH.CHO + xH_2N.C_6H_5 = [H_2C:N.C_6H_5]_x + xH_2O$$

Formaldehyd — Anilin — Anhydroformaldehydanilin

Physiologisch wichtig ist, daß die Aldehyde sich leicht polymerisieren und kondensieren, wodurch sich teils höhere Aldehyde, teils Alkoholaldehyde, Aldole, bilden. So erfährt z. B. Formaldehyd eine Aldolkondensation zu Glycolaldehyd:

$$2HCH:O = CH_2.OH.CH:O.$$

Bei fortgesetzter Kondensation entstehen u. a. Zuckerarten mit fünf und sechs Kohlenstoffatomen.

Mehrere der obengenannten Reaktionen können zum **analytischen Nachweis** der Aldehyde dienen, so die Hydrazon- und die Osazonbildung, besonders mit p-Nitrophenylhydrazin (BAMBERGER, Chem. Ber. 32), ferner die Reduktion ammoniakalischer Silbersalzlösungen unter Bildung von Silberspiegeln. Eine andere empfindliche Probe besteht in der Rotfärbung einer mit SO_2 gerade entfärbten Fuchsinlösung. Auch durch die oben erwähnte SCHIFFsche Reaktion mit Anilin (Anilinwasser) können Aldehyde noch in großer Verdünnung nachgewiesen werden, z. B. Formaldehyd in 0,005 proz. Lösung.

Aliphatische Aldehyde sind flüchtige Körper von starkem, oft betäubendem Geruch. In quantitativer Hinsicht spielen die reinen Aldehyde im Pflanzenkörper eine ganz untergeordnete Rolle. Indessen hat man ihnen, auf Grund ihrer großen Reaktionsfähigkeit, hervorragende Bedeutung zugeschrieben als Zwischenprodukte bei den mit den Lebensprozessen direkt verknüpften Vorgängen im Protoplasma. Näheres über die Aldehydfunktionen des Plasmas ist jedoch nicht bekannt.

Formaldehyd, H.CH:O, ist ein Gas von scharfem, die Schleimhäute reizendem Geruch, Kp. — 21°. Die 40 proz. wässerige Lösung findet unter dem Namen Formol ausgedehnte Anwendung als Konservierungsmittel. Auch in sehr weitgehender Verdünnung ist Formaldehyd noch ein kräftiges Gift, welches Eiweiß koaguliert. Zwar scheint es in Pflanzen weit verbreitet zu sein (vgl. POLLACCI, Atti Acad. dei Lincei 1907); in freier Form kann es aber wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit nur in minimalen Konzentrationen auftreten. Beim Eindunsten der Lösung polymerisiert sich der einfache Aldehyd zu einer weißen, wasserlöslichen Masse, Paraformaldehyd, $(CH_2O)_3$ (?), und einem kristallinischen, unlöslichen Rückstand, Polyoxymethylen, $(CH_2O)_x$, welche beide sich bei höherer Temperatur wieder zu Formaldehyd dissoziieren. Durch Alkalien wird Kondensation bewirkt, wobei die Kohlenstoffatome in direkte Bindung treten: es entstehen Zuckerarten, welche sich nicht wieder zu Formaldehyd spalten lassen. Mit Kalk wird eine Mischung von Zuckern erhalten, welche LOEW Formose genannt hat und welche u. a. dl-Fruktose (E. FISCHER) nebst Pentosen enthält. Mit Bleihydrat oder Kreide, also bei äußerst schwacher Konzentration der entsprechenden Basen, entsteht beinahe ausschließlich Arabinoketose (H. und A. EULER, Chem. Ber. 39).

Zum Nachweis des Formaldehyds eignet sich die Überführung in Hexamethylentetramin; geringe Mengen werden durch Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin in das entsprechende Hydrazon (F. 181 bis 182°) übergeführt. Unter den zahlreichen Farbenreaktionen sei hier die von PILHASHY erwähnt (Z. anal. Ch. **41**, 250). Man löst 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser; erhitzt man 5 Tropfen des Reagenzes und 5 Tropfen Schwefelsäure mit 3 ccm Flüssigkeit eine Minute, so entsteht bald eine grünliche Färbung.

Wird quantitativ am besten nach ROMIJNs Methode durch Zusatz von Alkali und 0,1 n-Jodlösung und Zurücktitrieren des Jodüberschusses bestimmt (Z. anal. Ch. **36**).

Acetaldehyd, $CH_3.CH:O$, leicht flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch, Kp. $+21^0$, findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation und wird durch Oxydation des gewöhnlichen Alkohols mittels CrO_3 dargestellt. Wird leicht zu Essigsäure oxydiert.

Höhere Aldehyde kommen als wohlriechende Bestandteile einiger ätherischer Öle vor: **Octylaldehyd** im Citronenöl, **Nonylaldehyd** (Pelargonaldehyd), $C_9H_{18}O$, im deutschen Rosenöl, **Decylaldehyd** in Orangenschalen und Akazienblüten, **Laurinaldehyd,** $C_{12}H_{24}O$, im Edeltannenöl. Ferner die ungesättigten Aldehyde Citronellal und Citral, ersterer mit einer, letzterer mit zwei Doppelbindungen (S. 7).

Ketone.

Ketone sind durch die an 2 C-Atome gebundene Gruppe :CO gekennzeichnet und entstehen aus sekundären Alkoholen durch Oxydation, wie die Aldehyde aus primären. Indifferente, bei niedrigerem Molekulargewicht flüchtige Substanzen, welche zufolge dem doppelt gebundenen Sauerstoff der Carbonylgruppe viele Reaktionen mit den Aldehyden gemein haben. Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken z. B. in gleicher Weise ein; saures Natriumsulfit und Blausäure werden addiert, nicht aber Ammoniak, welches statt dessen durch komplizierte Reaktionen zu basischen Produkten führt. Analog mit den Aldehyden werden die Ketone zu Alkoholen reduziert, dagegen können Ketone nicht weiter oxydiert werden, ohne daß eine Spaltung der Kohlenstoffkette eintritt:

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + 4\,O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + CO_2 + H_2O.$$

Demgemäß besitzen die (reinen) Ketone nicht die kräftige Reaktionsfähigkeit der Aldehyde, z. B. gegen FEHLINGs Lösung oder ammoniakalische Silberlösung. Sie polymerisieren sich nicht, können aber kondensiert werden, u. a. zu Benzolderivaten. Für das Pflanzenleben sind die reinen aliphatischen Ketone von geringer Bedeutung.

Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, ätherisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von Kp. 56°. Im rohen Holzgeist, weil er sich bei der trockenen Destillation von Cellulose (auch Gummi und Zucker) bildet. Wird als Spaltprodukt des Nitrilglucosides Phaseolunatin erhalten. Das Aceton-p-Nitrophenylhydrazon schmilzt bei 148°.

Methylheptylketon, $CH_3.CO.C_7H_{15}$, findet sich nebst dem Folgenden im Rautenöl, ferner im Gewürznelkenöl.

Methylnonylketon, $CH_3.CO.C_9H_{19}$, macht den Hauptbestandteil des Rautenöls aus (*Ruta graveolens*). Außerdem in *Citrus limetta*-Blättern. Kp. 232°.

Methylheptenon, ein ungesättigtes Keton, wurde S. 7 erwähnt.

Methyl-n-amylketon, $CH_3.CO.(CH_2)_4CH_3$, soll dem Nelkenöl seinen Duft verleihen.

Kap. III. Aliphatische Carbonsäuren.

Definition, Einteilung und Eigenschaften. Die Carbonsäuren sind Carboxylderivate von Kohlenwasserstoffen, die aliphatischen Carbonsäuren somit Verbindungen zwischen Carboxyl, $.CO.OH$, und einfachen oder substituierten Kohlenwasserstoffresten mit offener Kohlenstoffkette. Je nach der Anzahl der Carboxyle sind die Säuren ein- bis mehrbasisch, d. h. sie bilden mit einem oder mehreren Äquivalenten von Basen Salze, bzw. von Alkoholen die entsprechenden Ester. Sowohl frei als in Form von Salzen und Estern nehmen die Carbonsäuren am pflanzlichen Stoffwechsel in hervorragendem Maße teil.

Enthalten die Säuren außer Carboxyl auch alkoholische Hydroxylgruppen, so wächst dementsprechend ihre „Wertigkeit". Solche Stoffe, welche gleichzeitig Alkohole und Säuren sind, werden als Oxysäuren bezeichnet. Die Weinsäure, $[CH_2(OH).CO_2H]_2$, ist eine zweibasische, vierwertige Oxysäure; die Mannonsäure, $CH_2OH(CHOH)_4.CO_2H$, eine einbasische und sechswertige.

Wie das Hydroxyl in Oxysäuren, so können auch andere Radikale als Substituenten in den Kohlenwasserstoffrest eintreten. Die wichtigsten unter den so entstehenden Körpern sind die Aminosäuren, welche in einem späteren Abschnitt (Kap. XXI) behandelt werden.

Außer nach ihrer Basizität und Wertigkeit werden die Säuren in gesättigte und ungesättigte eingeteilt, letztere können eine oder mehrere doppelte Bindungen enthalten. Innerhalb jeder Reihe sind die niedersten Glieder als Säuren am stärksten. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nehmen die sauren Eigenschaften und die Löslichkeit in Wasser ab. Wie gewöhnlich, steigern eintretende Hydroxylgruppen die Löslichkeit im Wasser; andererseits sind Oxy- und Aminosäuren in Alkohol und Äther schwer- bis unlöslich. Nur ein Teil der einbasischen Säuren ist flüssig, dagegen sind alle mehrbasischen Carbonsäuren und Aminosäuren feste, kristallisierende, in Wasser mehr oder weniger lösliche Körper. Die Oxysäuren sind bedeutend stärker als ihre Muttersubstanzen; die Aminosäuren sind amphotere Elektrolyte, sie sind sowohl durch ihre Carboxylgruppe als durch die Aminogruppe zu Salzbildung befähigt.

Organische Säuren entstehen gewöhnlich durch Oxydation von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder höheren Säuren. Hierzu wird in der Praxis oft Chromsäuremischung angewandt, in gewissen Fällen FEHLINGs Lösung und andere schwächere Mittel, welche nur Aldehyde angreifen, wie z. B. Brom in alkalischer Lösung.

Eine weitere wichtige Bildungsweise besteht in der Verseifung von Nitrilen (Cyaniden):

$$\underset{\text{Äthylidencyanhydrin}}{CH_3.CHOH.CN} + 2H_2O = \underset{\text{Milchsäure}}{CH_3.CHOH.CO_2H} + NH_3.$$

Die Oxynitrile oder Cyanhydrine entstehen ihrerseits leicht durch Addition von Blausäure an Aldehyde (S. 9); andere Nitrile kommen auch in einigen flüchtigen Pflanzenölen, sowie in einer Anzahl von Glucosiden vor. Es ist somit nicht ausgeschlossen, daß die Carbonsäuren der Pflanzen teilweise aus Nitrilen stammen.

Reaktionen. 1. Salz- und Esterbildung.

2. Gegen Oxydationsmittel sind die gesättigten Säuren recht beständig (eine Ausnahme bildet die Ameisensäure, welche zugleich Aldehydstruktur besitzt, HO.CHO). Bei kräftigerer Einwirkung kann eine oxydative Spaltung zu niedrigeren Säuren führen (vgl. Fett, S. 25). Nur solche gesättigte Säuren, welche ein sogenanntes tertiäres Wasserstoffatom enthalten, werden einigermaßen leicht oxydiert; Kaliumpermanganat führt sie nämlich in Oxysäuren über. Noch leichter verwandelt Permanganat ungesättigte Säuren in Oxysäuren, indem zwei Hydroxylgruppen sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Dioxystearinsäure}}{CH_3(CH_2)_7CHOH.CHOH(CH_2)_7.CO_2H.}$$

Schon in der Kälte wird Permanganat durch ungesättigte Verbindungen sofort entfärbt, was zur Erkennung der Doppelbindungen (Äthylenbindungen) dient.

3. Während Säuren leicht durch Oxydation von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen entstehen, kann eine Reduktion der Carboxylgruppen aliphatischer Säuren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht durchgeführt werden. Nur Ester und die unter dem Namen Lactone bekannten Anhydride gewisser Oxysäuren sind der Reduktion zugänglich, was besonders für die Säuren der Zuckergruppe von Bedeutung ist.

4. Die Carboxylgruppe kann durch Destillation mit Kalk abgespalten werden, wobei $CaCO_3$ und Kohlenwasserstoffe entstehen:

$$\underset{\text{Calciumacetat}}{CH_3.CO_2ca} + caOH = \underset{\text{Methan}}{CH_4} + CaCO_3.$$

5. *α*- und *β*-Oxysäuren gehen, erstere oft durch bloße Erhitzung, leichter mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink usw.), in ungesättigte Säuren über. Den *β*-Oxysäuren wird das Wasser auf dem Umwege des Chlorierens und darauffolgenden Kochens mit alkoholischem Kali entzogen:

$$\underset{\beta\text{-Oxybuttersäure}}{CH_3.CH.OH.CH_2.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} + H_2O.$$

6. *γ*- und *δ*-Oxysäuren liefern dagegen unter Wasserverlust und Ringbildung innere Anhydride, Lactone, welche sich durch große Beständigkeit auszeichnen und sich unzersetzt verflüchtigen. Von Basen werden die Lactone unter Salzbildung wieder aufgespalten:

$$\underset{\gamma\text{-Oxyvaleriansäure}}{CH_3.\underset{OH}{\underset{|}{C}H}.CH_2.\underset{CO_2H}{\underset{|}{C}H_2}} = \underset{\text{Valerolacton}}{CH_3.\underset{O\text{———}}{\underset{|}{C}H}.CH_2.\underset{CO}{\underset{|}{C}H_2}} + H_2O.$$

Die Lactonbildung tritt bei den γ-Oxysäuren so leicht ein, daß diese oft nicht als solche, nur als Salze isoliert werden können.

I. Einwertige, gesättigte Säuren (Fettsäuren).

Die niedrigsten, flüchtigen Glieder sind in kleineren Mengen recht verbreitet, zumal in Früchten und in Sekreten (Harzen, Milchsäften); die höheren sind als Fettkomponente wichtig (vgl. Kap. IV). Die Bildung durch Spaltpilze wird später besprochen.

Ameisensäure, $H.CO.OH$, findet sich in freier Form in Tannennadeln, in den Brennhaaren der Nesseln und in geringer Menge in vielen Früchten: *Sapindus saponaria*, *Tamarindus indica*, *Arctostaphylos*, *Ginkgo*, *Ceratonia*, unreifen Wacholderbeeren, Weintrauben u. a. Im Saft der Zuckerhirse, im Milchsaft von *Illipe latifolia*, im *Fuligo*-Plasmodium. Soll auch in Wurzelspitzen allgemein verbreitet sein. — Stark saure Flüssigkeit von stechendem Geruch, F. $+9^0$, Kp. 101^0. Unterscheidet sich von den höheren Homologen durch ihre bedeutende Reduktionsfähigkeit.

Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, ebenfalls in mehreren Früchten und im Saft von *Andropogon*, *Cicer* und *Illipe*; auch in verschiedenen *Eucalyptus*-Ölen. Kaliumacetat ist nicht selten in Pilzen. Der n-Hexyl- und der n-Octylester sind im flüchtigen Öl der *Heracleum*-Früchte enthalten. Nicht selten ist der Essigester des Campheralkohols Borneol. — Saure, ätzende Flüssigkeit, bei niedriger Temperatur große Kristallblätter, F. $16,5^0$, Kp. 118^0.

Das Vorkommen von Propionsäure, $C_2H_5.CO_2H$, ist unsicher.

n-Buttersäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ (Kp. 162^0), ist in den Früchten von *Ceratonia siliqua* (0,6 Proz.), *Tamarindus* und *Sapindus* gefunden worden; **Isobuttersäure,** $(CH_3)_2CH.CO_2H$ (Kp. 154^0), ebenfalls im Johannisbrot und als Isobutylester in einigen Kompositen (*Arnica*, *Anthemis*).

Isovaleriansäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$, in den Baldrian-, *Viburnum*- und *Angelica*-Wurzeln usw., als Glucosid in *Viburnum tinus*-Blättern.

Oenanthsäure, $C_7H_{14}O_2$, im Kalmusöl.

Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, soll in den Samen von *Ginkgo* auftreten.

Pelargonsäure, $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$, in *Pelargonium*-Arten. F. $+12,5^0$.

II. Oxyfettsäuren.

Glycolsäure, Oxyessigsäure, $CH_2OH.CO_2H$, reichlich im Zuckerrohr, im Rübensaft, in unreifen Trauben, auch in den Blättern des wilden Weines (*Parthenocissus*). Entsteht bei der Oxydation von Glucosen und Glycerin mit Silberoxyd.

dl-Milchsäure, α-Oxypropionsäure, $CH_3.CHOH.CO_2H$, kommt bei höheren Pflanzen nur in minimalen Mengen vor, dürfte aber trotzdem eine wichtige Rolle spielen als das primäre Spaltprodukt des Zuckers bei der alkoholischen Gärung und der intramolekularen Atmung (vgl. Teil III), und demgemäß im Pflanzenreich weit verbreitet sein. Nachgewiesen als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung (Buchner und Meisenheimer); kommt auch im Wein vor. Neuerdings gefunden bei der intramolekularen Atmung der Zuckerrübe, Gurkenmasse und der

Erbsen (Stoklasa, Ernest und Chocenský, Bot. Ber. 25). Entsteht in größeren Mengen bei der Milchsäuregärung des Trauben-, Milch- und Rohrzuckers. Sehr hygroskopische Kristalle, F. 18°. Verliert beim Erhitzen Wasser unter Anhydridbildung. Die inaktive gewöhnliche Gärungsmilchsäure ist eine racemische Form (vgl. Weinsäure, S. 18), welche durch Umkristallisation des Strychninsalzes in d-Milchsäure (Fleischmilchsäure) und l-Milchsäure gespalten werden kann. Das Strychninsalz der letzteren Modifikation ist am schwersten löslich.

Zum Nachweis der Milchsäure dient das schwer lösliche Zinklactat oder das Kobaltbaryumlactat (auch mikrochemisch). Quantitativ kann die Milchsäure nach folgender Methode bestimmt werden: Nach Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure wird ausgeäthert, der Extrakt mit Kali neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit konz. H_2SO_4 schwach erwärmt und das hierbei gebildete Kohlenoxyd wird in einem Nitrometer über 5proz. Kalilauge aufgefangen. Da ein Mol. CO einem Mol. Milchsäure entspricht, so ist das gesuchte Gewicht der Milchsäure = Kohlenoxydmenge $\times$ 3,216.

III. Einwertige, ungesättigte Säuren.

Acrylsäure, $CH_2:CH.CO_2H$, F. + 7°, Kp. 140°, entsteht u. a. aus Glycerin.

Metacrylsäure, $CH_2:C(CH_3)CO_2H$, F. 15°, im Römisch-Kamillenöl; ebenso

Tiglinsäure, $CH_3.CH:C(CH_3)CO_2H$, und die stereoisomere **Angelicasäure**, letztere findet sich auch in der Wurzel von *Angelica*. Beide Säuren sind Spaltprodukte des Alkaloids Veratrin.

Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, in reifen und unreifen Vogelbeeren, wo auch ein isomeres Lacton, **Parasorbinsäure**, $CH_3.CH_2.CH{-}CH{=}CH$, vorkommt.

```
CH3.CH2.CH—CH=CH
        |     |
        O—————CO
```

Glyoxylsäure, $CHO.CO_2H$, ist eine im Rübensaft und vielleicht in grünen Pflanzenteilen, wie unreifen Weinbeeren, Stachelbeeren und Äpfeln vorkommende Aldehydsäure.

Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 33°, eine γ-Ketonsäure, bildet sich bei der Einwirkung verdünnter kochender Säuren auf zahlreiche Kohlehydrate, wie Rohrzucker, Stärke, Cellulose, Gummi usw. Die Lävulinsäurebildung ist innerhalb der Zuckergruppe charakteristisch für Hexosen. Entsteht auch durch Spaltung des Diozonides des Kautschuks (Harries).

IV. Zweiwertige, zweibasische, gesättigte Säuren.

Die Glieder dieser Gruppe sind gut kristallisierende, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Säuren, welche oft mit zweiwertigen Kationen schwer bis unlösliche Salze bilden. Diejenigen, deren Carboxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und gehen in einbasische Säuren über:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(CO_2H)_2} = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + CO_2.$$

Stehen die Carboxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen, so entstehen je nach der Molekularstruktur mehr oder weniger leicht Anhydride unter Ringbildung. Letztere tritt am leichtesten dann ein, wenn ein fünf- oder sechsgliedriger Ring entstehen kann, wenn sich also die Carboxyle in γ- oder δ-Stellung befinden:

$$\begin{array}{cc} CH_2\!-\!CH.CH_3 \\ | \quad\quad | \\ HO_2C \quad CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\!-\!CH.CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

Pyroweinsäure — Deren Anhydrid

Oxalsäure, $(CO_2H)_2 + 2H_2O$. Wichtig als äußerst verbreiteter Pflanzenstoff, dessen Rolle jedoch noch viel umstritten ist. Ihre Entstehung in der Natur ist leicht verständlich, da die Säure ein gewöhnliches Oxydationsprodukt von Alkoholen und den meisten Kohlehydraten ist, so z. B. von Zucker, Stärke, Cellulose. Wird auch technisch aus Cellulose (durch Schmelzen mit Natron) dargestellt. Oxalsäure wird von *Aspergillus niger* und vielen Bakterienarten bei der Kultur auf traubenzuckerhaltigem Substrat gebildet, in gewissen Fällen auch aus Alkoholen und Säuren, jedoch nicht Aminosäuren. — Monokline, verwitternde, stark sauer schmeckende Prismen, leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol und Äther; schmelzen bei 101°, wobei sie teils als wasserfreie Säure sublimieren, teils in Kohlensäure und Ameisensäure, bzw. deren Spaltprodukte Kohlenoxyd und Wasser zerfallen:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt den gleichen Zerfall.

Permanganat oxydiert in saurer Lösung zu Kohlensäure:

$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

In erwärmten Lösungen tritt diese Reaktion augenblicklich ein und wird zur quantitativen titrimetrischen Analyse der Oxalsäure benutzt. Die gewichtsanalytische Bestimmung geschieht durch Ausfällung vermittelst Calciumacetat des in Essigsäure unlöslichen Calciumoxalats, welches beim Glühen zunächst in Carbonat und schließlich in Oxyd übergeht.

In Form des kristallisierten Calciumoxalats, $CaC_2O_4 + H_2O$ bzw. $3H_2O$, tritt die Oxalsäure sowohl in niederen als besonders in höheren Pflanzen sehr häufig auf. Schon vor langer Zeit hat man im Zellsaft oktaederähnliche (tetragonale) Kristalle, stachelkugelartige Oxalatdrusen und Kristallsand von Calciumoxalat gefunden, besonders reichlich in Blättern und sekundären Rinden, aber auch im Holz, in Samenschalen und seltener im Embryo (bei Palmen, Convolvulaceen und Leguminosen). Im allgemeinen sind Oxalatkristalle selten in jungen Pflanzenteilen und häufen sich in älteren Organen an, z. B. in Blättern vor dem Laubfall. Bei Monocotylen und Succulenten sind häufig Raphidenbüschel feiner monokliner Calciumoxalatnadeln in den schleimigen Zellsaft eingebettet. Das Salz tritt auch in Zellwänden auf (*Sempervivum calcareum*, Gymnospermen), zuweilen in besonderen Wandtaschen. Bei

den Angiospermen fehlt Oxalsäure nur in *Orobanche*, in Rhinanthoideen und Lentibulariaceen, sowie in Lemnaceen, Najadaceen und Halbgräsern. Gräser sind sehr arm an Oxalaten. In den Moosen fehlt Calciumoxalat, dagegen ist dieses Salz bei Algen gefunden und bildet einen recht allgemeinen Bestandteil der Pilze und Flechten. Letztere können bis zu 66 Proz. ihres Trockengewichtes an Calciumoxalat enthalten (*Lecanora esculenta*).

Magnesiumoxalat ist in der Epidermis der Paniceen gefunden. Es unterscheidet sich vom Calciumsalz durch etwas größere Löslichkeit in Wasser und gibt nach Auflösung in Schwefelsäure keine Gipskristalle.

Saures Kaliumoxalat ist nächst dem Calciumsalz das in den Pflanzen verbreitetste Oxalat und verursacht den bekannten sauren Geschmack gewisser Familien und Gattungen (*Oxalis*, *Rheum* und *Rumex*, welcher Oxalsäure bis zu 1,11 Proz. des Gewichts der frischen Pflanze enthält). Kommt ferner vor bei *Spinacia*, *Phytolacca*, *Mesembryanthemum crystallinum*, *Atropa belladonna* usw. Ein übersaures Kaliumoxalat fanden MÖRNER und VESTERGREN im Mycelium von *Hypha bombycina*.

Das neutrale Natriumsalz ist in *Salicornia* und *Salsola* und im übrigen im Zellsaft zahlreicher Formen nachgewiesen.

Malonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$, soll im Rübensaft vorkommen.

Bernsteinsäure, $(CH_2.CO_2H)_2$, tritt in sehr vielen Gewächsen auf, wenn auch wohl nie in größerer Menge. Unter den Samengewächsen findet sich die Säure in unreifen Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Bananen, bei Kompositen, Papaveraceen, in *Atropa*-Blättern, in der Zuckerrübe, im Stamm von *Musa*, Rhabarberstielen usw., und ist außerdem ein gewöhnliches Umsetzungsprodukt der Bakterien (welche Calciummalat zu Bernsteinsäure vergären) und der Hefe (die Bernsteinsäure wird als konstantes Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung zu 0,4 bis 0,7 Proz. der vergorenen Zuckermenge gebildet). Bernsteinsäure pflegt bei der Oxydation der Fette zu entstehen. Sie bildet ziemlich leicht lösliche, wenig saure Prismen, F. 182°, Kp. 235°.

Zum Nachweis eignet sich das unlösliche basische Ferrisalz (Succinat). In kleinen Quantitäten wird die Säure dadurch erkannt (NEUBERG), daß sie bei der Destillation mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung zu Pyrrol reduziert wird, dessen Dämpfe einen in Salzsäure getauchten Fichtenspan rot färben:

$$\underset{\text{Ammoniumsuccinat}}{\begin{matrix} CH_2.CO_2NH_4 \\ | \\ CH_2.CO_2NH_4 \end{matrix}} + 2\,Zn = \underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad\quad >NH \\ CH{=}CH \end{matrix}} + 2\,ZnO + NH_3 + 2\,H_2O.$$

Glutarsäure, $CO_2H(CH_2)_3CO_2H$, ferner eine **α-Oxyglutarsäure** und auch **Adipinsäure**, $CO_2H(CH_2)_4CO_2H$, sind im Rübensaft gefunden worden.

Die höheren Homologen der Oxalsäure entstehen, ebenso wie die Bernsteinsäure, bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure. Hierher gehören: **Azelaïnsäure**, $CO_2H(CH_2)_7CO_2H$, welche sich besonders

aus Ölsäure bildet, und **Sebacinsäure**, $CO_2H(CH_2)_8CO_2H$. Aus Kork erhält man **Korksäure**, $CO_2H(CH_2)_6CO_2H$.

Mit den Gliedern der Oxalsäurereihe stehen einige andere Reihen zweibasischer, im Pflanzenreich verbreiteter Säuren in nahem Zusammenhang.

V. Drei- und mehrwertige, zweibasische Oxysäuren.

Äpfelsäure, Monoxybernsteinsäure, $\begin{matrix} {}^*CH(OH).CO_2H \\ \cdot \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$, gehört zu den gewöhnlicheren Pflanzensäuren. Oft gebunden an Calcium, trifft man sie sowohl bei niederen Pflanzen (Pilzen usw.), wie auch besonders in den Früchten zahlreicher Samenpflanzen, unter welchen folgende erwähnt seien: Vogelbeeren, Äpfel, Kirschen, Pflaumen, Weintrauben, die Beeren von *Hippophaë* und *Berberis*, ferner in Blättern des Tabaks, von *Chelidonium majus*, von *Rheum* (3,5 Proz. saures Kaliummalat), von Marantaceen und besonders reichlich bei Crassulaceen, deren Blätter 25 bis 30 Proz. ihres Trockengewichtes an Calciummalat enthalten können. — Glänzende, leicht lösliche und zerfließliche Nadeln, F. 100°.

Da die Äpfelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (in der obigen Formel mit * bezeichnet) enthält, muß sie in drei optisch verschiedenen Modifikationen vorkommen, einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer racemischen. Die in der Natur vorkommende Säure ändert in wässeriger Lösung ihren Drehungssinn mit der Konzentration, vgl. Teil II, Kap. IX. Auffallenderweise ist die Äpfelsäure der Crassulaceen mit keiner der drei eben genannten Formen identisch, sondern bildet eine vierte stereoisomere und rechtsdrehende Modifikation, deren Existenz zur Annahme geführt hat, daß die gewöhnlich freie Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome hier eingeschränkt ist (Aberson).

Äpfelsäure reduziert $PdCl_2$ beim Kochen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (1 g Säure = 0,294 g Pd) und kann dadurch quantitativ bestimmt werden. Wird mikroskopisch als Silbersalz nachgewiesen.

Weinsäure, Dioxybernsteinsäure, $\begin{matrix} CHOH.CO_2H \\ \cdot \\ CHOH.CO_2H \end{matrix}$, kommt gleichfalls in den fleischigen Früchten höherer Pflanzen äußerst häufig vor, besonders in Weintrauben; findet sich auch in Gefäßkryptogamen, Pilzen und Flechten. Die Säure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und kann in drei stereoisomeren Formen, d-, l-, (dl = Traubensäure) und Mesoweinsäure vorkommen, deren Bau aus folgenden Projektionen ersichtlich wird:

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & | & -OH \\ HO- & | & -H \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}
&
\begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ & | & \\ HO- & | & -H \\ H- & | & -OH \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}
&
\begin{array}{rcl} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & | & -OH \\ H- & | & -OH \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}
\\
\text{rechts} & \text{links} & \\
\end{array}
$$

Racemische Weinsäure (rechts + links) — Mesoweinsäure

Die beiden ersteren Formen sind Spiegelbilder; $[\alpha]_D^{20} = \pm 15{,}06^0$, die **rechtsdrehende**, ist diejenige, welche in der Natur vorkommt und als schwer lösliches, saures Kaliumsalz, **Weinstein** genannt, aus dem Wein auskristallisiert. Die Rechtsweinsäure bildet klare, monokline, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark saure Prismen, F. 170°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung; gibt bei stärkerem Erhitzen Brenzweinsäure (Pyroweinsäure, S. 16).

Die **Traubensäure**, $[d\text{-}C_4H_6H_6 + l\text{-}C_4H_6O_6] + 2\,H_2O$, oder racemische Weinsäure, ist eine ziemlich lockere Verbindung zwischen 1 Mol. rechtsdrehender und 1 Mol. linksdrehender Weinsäure; sie ist somit optisch-inaktiv und wird mit dl- bezeichnet. Schon die freie Traubensäure ist in verdünnter wässeriger Lösung in die d- und l-Weinsäure gespalten; ebenso ihre Salze, die Racemate. Sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und läßt unterhalb + 28° kristallisieren, so bilden sich rhombische Kristalle mit teils rechts, teils links liegenden hemiëdrischen Flächen (vgl. Teil II, Kap. IX), wodurch eine mechanische Sonderung möglich wird (PASTEUR 1848—1850). Traubensäure entsteht (neben Mesoweinsäure) durch Umlagerung und Racemisierung von Weinsäure bei 175°. In der Natur tritt sie oft in geringerer Menge in Begleitung der d-Weinsäure auf und findet sich z. B. in der Mutterlauge des Weinsteins, woraus sie gewonnen wird. Im Gegensatz zu gewöhnlicher Weinsäure verwittert kristallisierte Traubensäure; ihre Kristalle sind schwerer löslich in Wasser; auch in bezug auf die Löslichkeit der Salze unterscheidet sich die Traubensäure etwas von den aktiven Weinsäuren. F. 206°.

Mesoweinsäure, $C_4H_6O_6 + H_2O$, ist ebenfalls inaktiv, aber durch „intramolekulare Kompensation“ (siehe Projektionsformel) und läßt sich deshalb nicht in aktive Formen spalten. In der Natur nicht nachgewiesen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 143°. Ihr saures Kaliumsalz ist leicht löslich.

Der genetische Zusammenhang zwischen Traubenzucker und d-Weinsäure ist von E. FISCHER ermittelt und der Konfiguration der Zucker zugrunde gelegt worden. Aus dem Traubenzucker entsteht durch Oxydation Zuckersäure und aus dieser durch oxydative Spaltung d-Weinsäure nach folgendem Schema:

$$
\begin{array}{ccccccc}
CHO & & CO_2H & & CO_2H & & \\
HC.OH & & HC.OH & & HC.OH & & \\
HO.CH & \longrightarrow & HO.CH & \longrightarrow & HO.CH & + & CO_2H \\
HC.OH & & HC.OH & & CO_2H & & CO_2H \\
HC.OH & & HC.OH & & & & \\
CH_2OH & & CO_2H & & & & \\
\text{d-Glucose} & & \text{d-Zuckersäure} & & \text{d-Weinsäure} & & \text{Oxalsäure}
\end{array}
$$

Eine **quantitative** Trennung von Weinsäure und Oxalsäure bietet Schwierigkeiten; auch in essigsaurer Lösung reißt eine Calciumoxalatfällung Weinsäure mit sich. Wird eine höchstens 1 proz. Lösung der gemischten

Säuren mit Silbernitrat versetzt, so gibt nur Oxalsäure augenblicklich eine Fällung. Im Filtrat weist man Weinsäure mit MOHLERS Reagens nach, einer 1proz. Lösung von Resorcin in konz. H_2SO_4, welche sich beim Erhitzen mit Weinsäure oder Tartrat auf 125° rotviolett färbt.

Auf die Schwerlöslichkeit des sauren Kaliumtartrats gründet sich eine Methode zur angenähert quantitativen Bestimmung von Weinsäure. Die konzentrierte Lösung wird mit Pottasche schwach übersättigt, mit konzentrierter Citronensäurelösung versetzt und einige Zeit stehen gelassen.

Die fünf- und sechswertigen, zweibasischen Säuren sind von Interesse hauptsächlich wegen ihrer nahen Beziehungen zu den einfachen Zuckerarten, aus welchen sie durch Oxydation mit Salpetersäure entstehen (vgl. S. 38). Ihre sterischen Formeln sind im Zusammenhange mit denen der Zuckerarten (S. 49 u. 50) angegeben. Selbst kommen sie in Pflanzen nicht vor.

Trioxyglutarsäure, $CO_2H(CH.OH)_3CO_2H$, entsteht in oben angegebener Weise aus Aldopentosen (Xylose, Arabinose).

Zuckersäure, $CO_2H(CH.OH)_4CO_2H$, wird in analoger Weise aus Trauben- und Rohrzucker erhalten (daher der Name), sowie aus dem Kondensationsprodukt des ersteren, der Stärke. Die so entstehende Säure ist rechtsdrehend und deliquescent. Auch die l- und dl-Formen sind bekannt.

Schleimsäure, stereoisomer mit der vorigen, bildet sich bei der Oxydation von Milchzucker oder dessen einer Komponente, der Galactose, ferner des Gummis, Pflanzenschleimes und anderer im Pflanzenreich verbreiteter Galactane oder Kondensationsprodukte der Galactose. Die Säure ist symmetrisch gebaut und daher optisch-inaktiv; in Wasser schwer löslich. Charakteristisch ist der Übergang in Furanderivate; so erhält man z. B. bei der trockenen Destillation der Schleimsäure Pyroschleimsäure (Brenzschleimsäure), eine Furancarbonsäure von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH = C.CO_2H \\ \quad\quad\quad > O \\ CH = CH \end{array}$$

VI. Ungesättigte, zweibasische Säuren.

Fumarsäure trifft man häufig in Pilzen (Basidio- und Ascomyceten, z. B. Trüffel) meist als Kaliumsalz. Kommt ferner in *Cetraria islandica* und unter den Phanerogamen in Fumariaceen und Papaveraceen vor. Sie scheint hier die Äpfelsäure zu ersetzen; mit dieser und der Bernsteinsäure steht sie in genetischem Zusammenhange. Die Fumarsäure entsteht nämlich leicht aus Äpfelsäure, z. B. beim Erhitzen auf 150°, und liefert bei der Reduktion Bernsteinsäure. Kleine, stark sauer schmeckende, in kaltem Wasser fast unlösliche Prismen. Der stabilen, symmetrischen Fumarsäure entspricht eine stereoisomere „Cis“-Form, die **Maleïnsäure,** welche große, leicht lösliche Kristalle bildet; sie kommt in der Natur nicht vor und wird im Gegensatz zu Fumarsäure

von *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* nicht angegriffen. Die Projektionsformeln der beiden Säuren sind:

$HC.CO_2H$ ‖ $HO_2C.CH$	$HC.CO_2H$ ‖ $HC.CO_2H$
Fumarsäure	Maleïnsäure

VII. Dreibasische Säuren.

Tricarballylsäure, $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$, bisher nur in unreifen Rüben gefunden.

Eine Trimethyltricarballylsäure ist die Camphoronsäure, welche sich bei der Oxydation des Camphers bildet (Kap. XV).

Aconitsäure ist ungesättigt und enthält 2 H weniger als Tricarballylsäure. Sie ist in *Aconitum*-Arten und anderen Ranunculaceen (*Adonis*, *Delphinium*), im Rübensaft und in *Equisetum* angetroffen worden und soll sich auch im Zuckerrohr finden. Vielleicht begleitet sie ständig, wenn auch in geringer Menge, die verwandte Citronensäure, von welcher die Aconitsäure durch ihre Ätherlöslichkeit getrennt werden kann. Aconitsäure entsteht aus Citronensäure durch Verlust von 1 Mol. Wasser beim Erhitzen. Synthetisch erhalten durch Kondensation von Oxalsäure mit Essigsäure, was vielleicht einen Schluß auf die Entstehung in der Natur gestattet. Leicht löslich, F. 191°.

$$\begin{array}{l} H_2C.CO_2H \\ HOC.CO_2H + H_2O \\ H_2C.CO_2H \end{array}$$

Citronensäure, $HOC.CO_2H + H_2O$, die häufigste und wichtigste der dreibasischen Säuren. Sie findet sich, außer in den *Citrus*-arten (im Citronensaft zu 7 bis 9 Proz.), in Heidelbeeren, Preißelbeeren, Johannisbeeren, Zuckerrüben, Stachelbeeren (mit Äpfelsäure), im Zuckerrohr, in Tabakblättern, in Samen von Leguminosen usw. Gewisse Schimmelpilze (*Mucor pyriformis*, *Penicillium luteum*, *Citromyces*) verarbeiten Zucker zu Citronensäure (Wehmer), obwohl sich eine chemische Verwandtschaft zwischen diesen beiden Stoffen nicht nachweisen läßt. Große, klare, rhombische Prismen, F. 153°, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Äther. Isoliert und bestimmt wird sie durch das unlösliche Tricalciumsalz, welches als weißer Kristallsand ausfällt, wenn die Säure mit Kalkmilch gekocht wird. Wird auch dadurch erkannt, daß sie mit konzentrierter Schwefelsäure oder bei der Oxydation Acetondicarbonsäure, $CO(CH_2.CO_2H)_2$ (F. 130°), gibt, welche durch Quecksilbersulfat gefällt wird. Läßt sich mikrochemisch als Silbersalz nachweisen.

Tricarballyl-, Aconit- und Citronensäure stehen zueinander im ganz gleichen Verhältnis wie die zweibasischen Säuren Bernsteinsäure, Fumarsäure und Äpfelsäure. Auch hier können wir vermuten, daß zwischen ihrem Auftreten in den Pflanzen ein Zusammenhang besteht.

Eine Oxycitronensäure ist im Rübensaft gefunden worden.

Analyse. Eine scharfe Methode zur quantitativen Trennung der verschiedenen, oft gleichzeitig auftretenden Pflanzensäuren existiert nicht, oft macht bereits der qualitative Nachweis der einzelnen Säuren in einem Gemisch

Schwierigkeiten. Als Beispiel für eine der brauchbareren Methoden kann die folgende angeführt werden (Berg und Gerber).

Die Säuren werden mit Bleizucker gefällt, das Blei wird mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit Kalk gesättigt. Die hierbei entstehenden unlöslichen Calciumsalze (A) werden mit Essigsäure behandelt, welche das Calciumoxalat ungelöst läßt, während die essigsaure Lösung Weinsäure und Phosphorsäure aufgenommen haben kann. Auf erstere wird mit Mohlers Reagens (siehe unter Weinsäure) geprüft, auf letztere mit Molybdänlösung. Die löslichen Calciumsalze (B) werden mittels Ammoniumoxalat von Kalk befreit, worauf das saure Filtrat auf Citronensäure und Äpfelsäure untersucht wird. Die Citronensäure wird mittels 66proz. Schwefelsäure bei 50 bis 60° in Acetondicarbonsäure übergeführt, letztere wird ausgeäthert. Äpfelsäure kann isoliert werden durch Auskochen der getrockneten Ammoniumsalze mit 95proz. Alkohol, wobei nur Malate in Lösung gehen, während Tartrate und Citrate im Rückstande bleiben.

Durch diese Methode hat man in *Mesembryanthemum*-Arten, in welchen man früher nur Oxalsäure annahm, Citronensäure, Oxalsäure, Äpfelsäure und Phosphorsäure nachweisen können.

Die stickstoffhaltigen Aminosäuren werden später im Zusammenhang mit den Eiweißkörpern behandelt.

Unter den Derivaten der Carbonsäuren sind die Ester besonders häufig und bemerkenswert. Den ersten Platz nehmen die Fette ein, welchen ein besonderes Kapitel gewidmet ist. Zu den Estern gehören ferner die Fruchtessenzen, flüchtige, wohlriechende, ölige Flüssigkeiten, in Wasser wenig löslich, welche verschiedenen Früchten ihren charakteristischen Geruch verleihen. Hierzu sind oft nur äußerst geringe Mengen dieser Stoffe erforderlich, welche sich gerade in starker Verdünnung am deutlichsten zu erkennen geben.

Isoamylacetat, $C_2H_3O \cdot OC_5H_{11}$, Kp. 139°, Birnenessenz.

Äthylbutyrat, $C_4H_7O \cdot OC_2H_5$, Kp. 121°, Ananasäther.

Isovaleriansäureisoamylester, $C_5H_9O \cdot OC_5H_{11}$, Kp. 196°, Äpfeläther.

Kap. IV. Fette.

Definition und Eigenschaften. Als dreiwertiger Alkohol bildet Glycerin mit 3 Mol. einbasischer, organischer Säuren neutrale Ester. Die wichtigsten dieser Glyceride sind die in der Natur allgemein vorkommenden Fette, deren Zusammensetzung 1811 von Chevreul aufgeklärt wurde. Unter Fetten (Neutralfetten) versteht man die neutralen Glyceride von Säuren, welche der Fettsäurereihe $C_nH_{2n+1}CO_2H$, der Ölsäurereihe $C_nH_{2n-1}CO_2H$, der Linolsäurereihe $C_nH_{2n-3}CO_2H$ oder noch mehr ungesättigten Säurereihen mit offener Kohlenstoffkette angehören. Besonders wird diese Bezeichnung für die Glyceride der höher molekularen Säuren angewandt, welche die Hauptmasse aller natürlichen Fette ausmachen. Die unvergleichlich größte Bedeutung

kommt den Glyceriden der Palmitinsäure, $C_{15}H_{31} . CO_2H$, der Stearinsäure, $C_{17}H_{35} . CO_2H$, und der Ölsäure, $C_{17}H_{33} . CO_2H$, zu; sie werden Palmitin, Stearin und Oleïn, oder als reine Neutralfette Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn genannt. Die beiden erstgenannten sind feste Substanzen mit dem Schmelzp. 66 bzw. 72°, Trioleïn ist ein erst unter — 6° kristallisierendes Öl, und die Konsistenz der meisten natürlichen Fette wird durch das Mengenverhältnis dieser drei Komponenten bestimmt. Während die tierischen Fette im allgemeinen mehr oder weniger fest sind und zum größten Teil aus Palmitin und Stearin bestehen, spielt in den Gewächsen das Oleïn die dominierende Rolle. Feste Fettarten fehlen indessen auch nicht in der Pflanzenwelt, besonders in warmen Klimaten.

Niedere Fettsäuren sind flüssig und wasserlöslich, das erste bei gewöhnlicher Temperatur feste Glied ist die Caprinsäure, $C_9H_{19} . CO_2H$. Die Schmelzpunkte der neutralen Glyceride liegen denen der entsprechenden Säuren nahe und steigen annähernd parallel mit diesen:

Palmitin	+ 66°	Palmitinsäure . . .	+ 62°
Stearin	+ 72	Stearinsäure	+ 69
Oleïn	— 6	Ölsäure	+ 14

Die Schmelzpunkte der ungesättigten Säuren und damit der Glyceride liegen erheblich tiefer als die der gesättigten mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome (vgl. Stearin- und Ölsäure). Die natürlichen Fette und Öle bestehen indessen (fast) nie aus dem Glycerid einer einzigen Säure; einerseits finden sich in ihnen gleichzeitig verschiedene Glyceride, andererseits sind sie sog. gemischte Glyceride, d. h. solche, welche an einem und demselben Glycerinrest verschiedene Säureradikale enthalten. Dadurch erklärt sich auch die Schwierigkeit, aus den Naturfetten einfache, chemisch reine Glyceride zu isolieren. Aus der gleichen Ursache sind die Schmelzpunkte und die übrigen physikalischen Konstanten auch bei den reinsten Fraktionen nicht scharf und gut definiert. Für manche Naturfette von halbfester Konsistenz kann ein bestimmter Schmelzpunkt auch nicht annähernd angegeben werden.

Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit der Säuren in Wasser ab. Noch geringer ist die Löslichkeit der entsprechenden Glyceride, und die höheren Glieder der Säure- und Fettreihen sind in Wasser so gut wie unlöslich. Dagegen sind Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und heißer Alkohol gute Lösungsmittel. In kaltem Alkohol sind besonders die Glyceride sehr schwer löslich. Die festen Fettsäuren kristallisieren in glänzenden, weichen, sich fettig anfühlenden rhombischen Schuppen.

Schüttelt man fette Öle mit Wasser, so entsteht eine Emulsion, welche jedoch bald verschwindet. In Gegenwart von etwas Alkali wird dagegen die Emulsion äußerst fein and dauerhaft.

Reaktionen. Die Fette zeigen alle den Estern eigentümlichen Reaktionen. So werden sie durch verschiedene Agenzien unter Wasseraufnahme in ihre Bestandteile Glycerin und Fettsäuren gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_2O.CO.C_{17}H_{33} \\ CHO.CO.C_{17}H_{33} \\ CH_2O.CO.C_{17}H_{33} \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ CH.OH \\ CH_2.OH \end{array} + 3C_{17}H_{33}.CO_2H.$$

Trioleïn — Glycerin — Ölsäure

Diese Hydrolyse kann bereits durch Wasser bei hoher Temperatur (überhitzten Wasserdampf) bewirkt werden. Sie wird beschleunigt durch Mineralsäuren, Alkalien und Enzyme. Wendet man Alkalien zur Spaltung an, so resultieren Alkalisalze der Fettsäuren (Seife), und ein solcher Prozeß wird allgemein Verseifung genannt. Die Abspaltung der drei Säurereste geschieht nicht gleichzeitig, sondern das Trioleïn z. B. geht stufenweise in Dioleïn, Monoleïn und freies Glycerin über. Bei der Spaltung mit Mineralsäuren wirken diese als Katalysatoren, d. h. sie gehen in die Reaktionsformel nicht ein. Eine relativ kleine Menge, welche während des Prozesses nicht verschwindet, ist imstande, theoretisch unbegrenzte Mengen von Fett zu spalten (s. Teil II, Kap. VI).

Als Katalysatoren müssen auch die Fett spaltenden Enzyme oder Lipasen aufgefaßt werden, welche in den Pflanzen sehr verbreitet sind und anscheinend die Fette stets begleiten. Dieselben sind zuerst von GREEN und SIGMUND (1891) nachgewiesen worden. Besonders in *Ricinus*-Samen kommt eine sehr kräftige Lipase vor (CONNSTEIN, HOYER und WARTENBERG, Chem. Ber. 35). Im Gegensatz zur Mehrzahl der Enzyme sind die pflanzlichen Lipasen in Wasser beinahe unlöslich; NICLOUX sieht sie als einen Bestandteil des Cytoplasmas an. Lipasen sind nur bei Gegenwart von Säuren wirksam. Vermutlich ist es die Milchsäure, welche das Enzym in den Pflanzen aktiviert (HOYER). Will man außerhalb der lebenden Zellen die Lipasen zur Wirksamkeit bringen, so muß man die Preßkuchen ölreicher Samen mit dem zu spaltenden Fett oder Öl und etwas verdünnter (0,1 n) Säure zu einer guten Emulsion verreiben. Noch wirksamer als *Ricinus*-Lipase soll nach FOKIN die *Chelidonium*-Lipase sein.

Andererseits können Fette ebenso wie andere Ester synthetisiert werden. Man verwendet auch hier Mineralsäuren als Katalysatoren. Interessant ist, daß derartige Synthesen auch mit Lipasen haben ausgeführt werden können. BODENSTEIN und DIETZ haben Amylbutyrat aus den Komponenten dargestellt, A. E. TAYLOR (J. biol. Chem. 2) beobachtete eine enzymatische Synthese von Triacetin, dem Triglycerid der Essigsäure, und H. POTTEVIN (Ann. Inst. Pasteur 20 [1906]) hat gleichfalls Monoleïn synthetisiert, allerdings mit keinem Pflanzenenzym, sondern mit Pankreaslipase.

Die Oxydation der Fette ist von speziellem Interesse wegen des Überganges dieser Stoffe in Zucker. Chemisch ist dieser Vorgang wenig gekannt, nur so viel kann gesagt werden, daß die Umwandlung des Fettes mit der Hydrolyse in Glycerin und freie Säuren beginnt; wie vollständig die Hydrolyse ist, wissen wir jedoch nicht. Die Oxydation des Glycerins ist dagegen genau studiert. Mit Brom in alkalischer

Lösung entsteht zunächst Dioxyaceton, $CH_2OH.CO.CH_2OH$ (C. NEUBERG). Glycerinaldehyd, $CH_2OH.CHOH.CHO$, kann dagegen in freiem Zustande nicht nachgewiesen werden, entsteht aber wahrscheinlich in geringen Mengen, welche sich mit Dioxyaceton leicht zu dl-Fructose kondensieren lassen; eine Hexose, welche den natürlichen Zuckern äußerst nahe steht (E. FISCHER, 1887). Stärkere Oxydation führt zu Glycerinsäure, $CH_2(OH)CH(OH)CO_2H$, und hierauf zum Zerfall des Moleküls in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, besonders zu Oxalsäure und schließlich zu Kohlensäure.

Was andererseits den Zusammenhang zwischen Fettsäuren und Zuckerarten betrifft, so ist dieser in chemischer Hinsicht noch ganz unklar, und es ist noch nicht gelungen, die Zwischenprodukte zu fassen, welche ohne Zweifel auftreten. Rein chemische Versuche mit gewöhnlichen Oxydationsmitteln, z. B. Permanganat, haben noch keine mit den Zuckerarten verwandten Produkte geliefert. Der Oxydationsverlauf ist folgender. Ein oder zwei Wasserstoffatome der Säuren werden zuerst durch Hydroxylgruppen ersetzt, so daß Oxysäuren entstehen, deren weitere Oxydation unter Spaltung der Kohlenstoffkette und Bildung niedrigerer Fettsäuren erfolgt. Aus diesen entstehen durch fortgesetzten oxydativen Abbau — Oxydation des endständigen Kohlenstoffatoms und Abspaltung der Carboxylgruppe als Kohlensäure — immer niedrigere Säuren, bis schließlich das ganze Molekül zu Kohlensäure verbrannt ist. Durch kräftige Oxydation entstehen hauptsächlich zweibasische Säuren der Oxalsäureserie, welche in analoger Weise weiter abgebaut werden. Die eigentlichen (höheren) Fettsäuren werden von Oxydationsmitteln schwerer angegriffen als alle Zwischenprodukte, von welchen demzufolge immer nur geringe Mengen vorhanden sein können. Besonders die zuerst entstehenden Oxyfettsäuren sind deshalb nur wenig bekannt.

Bei der Oxydation der ungesättigten Ölsäuren wird zuerst die doppelte Bindung durch zwei Hydroxylgruppen gesättigt:

$$\underset{\text{Ölsäure}}{CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CO_2H} + H_2O + O \longrightarrow \underset{\text{Dioxystearinsäure}}{CH_3(CH_2)_7CHOH.CHOH(CH_2)_7CO_2H},$$

und die weitere Spaltung des Moleküls findet zwischen den beiden hydroxylierten Kohlenstoffatomen statt. Dabei entstehen im angeführten Beispiel Pelargonsäure, $CH_3(CH_2)_7CO_2H$, und Azelaïnsäure, $CO_2H(CH_2)_7CO_2H$, welche sich stets in relativ beträchtlicher Menge unter den Oxydationsprodukten der Ölsäure finden und beweisen, daß die Doppelbindung dieser Säure gerade in der Mitte ihrer Kohlenstoffkette liegt.

Die Ölsäuren unterliegen den für ungesättigte Säuren charakteristischen Reaktionen. Sie lassen sich zu gesättigten Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt reduzieren, Ölsäure beispielsweise zu Stearinsäure. An die doppelten Bindungen können freie Halogene addiert werden. Auf dieser Reaktion beruht die gebräuchliche Methode, den Gehalt an

ungesättigten Säuren in Fetten zu bestimmen („HÜBLS Jodzahl", vgl. S. 33). Auch Ozon, O_3, addiert sich an die doppelten Bindungen, wodurch C. HARRIES Ozonide gewonnen hat.

Das Ozonid der Ölsäure z. B. ist eine Flüssigkeit, deren Zusammensetzung

$$\begin{array}{c} CH_3(CH_2)_7CH\text{——}CH(CH_2)_7CO_2H \\ |\quad\ \diagup O \diagdown\quad\ | \\ O\text{——}O \end{array}$$

sich aus den mit Wasser entstehenden Spaltungsprodukten ergibt. Es entsteht einerseits Nonylaldehyd bzw. die entsprechende Fettsäure, Pelargonsäure, andererseits Azelaïnsäure bzw. ihr Halbaldehyd. Die Ozonide lassen sich also auch zu Konstitutionsbestimmungen verwerten (Ann. **343**).

Oleïn, dessen Säurereste nur je eine doppelte Bindung enthalten, besitzt nicht die Eigenschaft, an der Luft zu trocknen. Diese Fähigkeit kommt nur solchen Ölen zu, welche Säuren mit zwei oder mehreren Doppelbindungen enthalten, z. B. dem Linoleïn im Leinöl. Das Trocknen hängt mit der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zusammen und wird deswegen von solchen Mitteln begünstigt, welche Oxydationen beschleunigen, z. B. Terpentin.

Solche Stoffe werden in der Praxis als „Sikkative" den Malerfarben u. dgl. zugesetzt. Für Firnisse liefert 1 Proz. Blei und 0,2 Proz. Mangan eine ausgezeichnete Sikkativmischung.

Nicht trocknende Öle werden unter der Einwirkung von etwas salpetriger Säure fest. Das Oleïn wird dabei in eine feste stereoisomere Modifikation umgelagert, das Elaïdin. Ebenso geht Ölsäure in Elaïdinsäure über. Die Stereoisomerie wurde vor kurzem durch die Spaltprodukte der Ozonide bestätigt (HARRIES u. THIEME, Chem. Ber. **39** [1906]).

In feuchter Luft verändern sich allmählich die in reinem Zustande geruch- und geschmacklosen Fette; sie werden ranzig, d. h. sie nehmen einen durchdringenden, unangenehmen Geruch und Geschmack an. Das Ranzigwerden beruht nicht nur auf der Hydrolyse in Glycerin und Fettsäuren, denn auch frische Fette enthalten oft neben dem Neutralfett eine größere oder geringere Menge freier Säure, sondern muß außerdem der Entstehung niedrigerer Fettsäuren und möglicherweise anderen flüchtigen, übelriechenden Oxydationsprodukten der Fette zugeschrieben werden. Die meisten Fette sind optisch-inaktiv; rechtsdrehend sind: Ricinusöl, Crotonöl, Lorbeeröl und Sesamöl.

Vorkommen und Zusammensetzung. In kleineren Mengen finden sich die Fette in der Pflanzenwelt weit verbreitet; eine wirkliche Bedeutung kommt ihnen jedoch nur als Reservestoff zu, vor allem in Samen, ferner im Holz, in Sporen, sowie in niedrigeren Organismen wie Kieselalgen (Diatomeen), Peridineen und Pilzen. In fetthaltigen Samen, besonders in solchen mit fettreichem Endosperm, steigt der Fettgehalt oft bis auf 50 bis 70 Proz. des Trockengewichtes und kann sogar 80 Proz. erreichen. Mandeln enthalten bis zu 53 Proz. Fett, *Cocos*-Endosperm bis 67 Proz. Seltener ist das Fleisch der Früchte fettreich

(*Olea europaea*, *Elaeis guineensis*). Bei höheren Pflanzen trifft man Fett ferner hauptsächlich in den Pollenkörnern, gewöhnlich zu 3 bis 4 Proz. bei den Angiospermen, aber bis 10 Proz. bei der Kiefer, ferner im Holz der Bäume während des Winters, wo das Fett durch Umwandlung früher abgelagerter Stärke entsteht. Diese Reaktion ist offenbar in vieler Hinsicht analog mit dem Übergang von Kohlehydrat in Fett, welcher beim Reifen der Fettsamen eintritt und später näher besprochen wird. Der Fettgehalt des Holzes kann bis 10 Proz. steigen (in jungen Trieben von *Tilia*). In unterirdischen Vorratsorganen, wie Wurzelstöcken, Knollen und Wurzeln, fehlt Fett selten vollständig, doch ist die Menge oft gering. Eine Ausnahme machen die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus*, deren Fettgehalt zuweilen bis zu 28 Proz. des Trockengewichtes beträgt. Auch in immergrünen Blättern ist während der Ruheperiode Fett beobachtet worden.

Bei niederen Pflanzen, Algen und Pilzen, bildet das Fett oft einen normalen Bestandteil der Zelle. Das gilt in erster Linie für Diatomeen, deren Zellen größere und kleinere Öltropfen als Assimilationsprodukt führen, und für die Peridineen, in welchen „Fettplatten“ auftreten (Schütt). Quantitative Angaben über die vermutlich recht hohen Fettgehalte fehlen. Die Schizophyceen enthalten Fetttropfen, ebenso die Chloroplasten einiger grüner Algen, besonders *Vaucheria*. Auch in Moosen findet sich häufig Fett. Reich daran sind die Sporen der Gefäßkryptogamen; diese enthalten bei *Lycopodium* nahezu 50 Proz. Fett.

Bei den Pilzen finden wir gleichfalls die Fette sehr verbreitet als Reservenahrung in Fruchtkörpern, Sklerotien, Sporen usw.; in den Hyphen können sie oft große Tropfen bilden. Bei Hutpilzen macht das Fett 5 bis 7 Proz. des Trockengewichtes aus, kräftig vegetierende Hefezellen enthalten 2 bis 5 Proz. Fett, alte Hefe bedeutend mehr (10 bis 13 Proz.), ausnahmsweise bis zu 50 Proz. des Trockengewichtes. In Bakterien treten oft Öltropfen auf, und der Fettgehalt wechselt hier zwischen einigen wenigen und 28 Proz. (Tuberkelbakterien) oder sogar 40 Proz. (Rotzbakterien).

Alle Pflanzenfette enthalten ein wenig, manche selbst bedeutende Mengen freier Fettsäuren, deren Menge sich (durch die Wirkung von Lipasen) erhöht, wenn das Fett wieder in den Kreislauf der Nahrungsstoffe eintritt. Wie oben erwähnt, bilden die meisten Pflanzenfette Öle; indessen sind, besonders in tropischen Gewächsen, auch feste Fette von Butter- oder Talgkonsistenz nicht selten (siehe das folgende spezielle Verzeichnis). Die Naturfette enthalten in der Regel Säuren mit normaler (unverzweigter) Kohlenstoffkette. Ferner hat man bis jetzt noch keine natürliche höhere Fettsäure mit ungerader Kohlenstoffzahl sicher nachgewiesen, und es ist deshalb zu vermuten, daß solche in der Natur überhaupt nicht vorkommen.

In den Tabellen S. 28 und 29 sind die Fettsäuren, in den Tabellen S. 30 und 31 die wichtigsten pflanzlichen Öle und Fettarten angegeben.

Säuren, welche in Pflanzenfetten sicher nachgewiesen sind.

(Die selteneren sind eingeklammert.)

a) Gesättigte Fettsäuren, $C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
16,5°	$C_2H_4O_2$	**Essigsäure**; als Triacetin in den Samen von *Evonymus europaeus*.
— 8°	$C_4H_8O_2$	**Buttersäure**; 1. $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$, n-Buttersäure, in *Sapindus*-Früchten. 2. $(CH_3)_2.CH.CO_2H$, Isobuttersäure, im Sesamöl (Spuren).
	$C_6H_{12}O_2$	**Capronsäure** (?) und
16,5°	$C_8H_{16}O_2$	**n-Caprylsäure**; im Kokosnußöl, welchem letztere den eigentümlichen Geruch verleiht.
31°	$C_{10}H_{20}O_2$	**n-Caprinsäure**; gleichfalls im Kokosnußöl.
44°	$C_{12}H_{24}O_2$	**Laurinsäure**; im Kokosnußöl und Lorbeeröl; „Fany-kallak"-Fett (*Litsea sebifera*), enthält bis 85 Proz. Laurin.
54°	$C_{14}H_{28}O_2$	**Myristinsäure**; in der Muskatbutter (von *Myristica moschata*), im Kokosnußöl und im Palmöl. Fast rein im Öl von *Virola venezuelensis*.
62,6°	$C_{16}H_{32}O_2$	**Palmitinsäure**; im Palmöl, Japanwachs (von *Rhus*-Arten, als Hauptbestandteil), Myrtenwachs, im chinesischen Pflanzentalg (*Stillingia sebifera*) usw.
69,3°	$C_{18}H_{36}O_2$	**Stearinsäure**; in der Sheabutter (*Butyrospermum*), im Mkanifett (*Allanblackia*) usw.
77°	$C_{20}H_{40}O_2$	**Arachinsäure**; im Erdnußöl (von *Arachis hypogaea*) und als Hauptbestandteil im Samenöl von *Nephelium lappaceum*.
[84°	$C_{22}H_{44}O_2$	**Behensäure**; im Behenöl (*Moringa oleïfera*)].
[80,5°	$C_{24}H_{48}O_2$	**Lignocerinsäure**; im Erdnußöl in geringer Menge].

b) Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-1}.CO_2H$, mit einer Doppelbindung (Ölsäurereihe).

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
64,5°	$C_5H_8O_2$	**Tiglinsäure**; im Crotonöl, $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$.
33°	$C_{16}H_{30}O_2$	**Hypogäasäure**; im Erdnußöl, $CH_3(CH_2)_5CH:CH(CH_2)_7.CO_2H$.
fl.	$C_{16}H_{30}O_2$	**Lycopodiumsäure**; in den Sporen von *Lycopodium*. Die Kohlenstoffkette ist wahrscheinlich verzweigt, vielleicht nach der Formel $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH:CH(CH_2)_8.CO_2H$.
14°	$C_{18}H_{34}O_2$	1. **Ölsäure**; in allen Ölen. Mandelöl ist fast reines Trioleïn. $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7.CO_2H$. 2. **Rapinsäure**; im Rüböl und Rapsöl (etwa 50 Proz.). Normale Konstitution, geht aber nicht in Elaïdinsäure über.
33 — 34°	$C_{22}H_{42}O_2$	**Erucasäure**; im Rüböl und Rapsöl (bis etwa 49 Proz.), $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}.CO_2H$.

c) Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-3}.CO_2H$, mit zwei Doppelbindungen (Linolsäurereihe).

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[60°	$C_{16}H_{28}O_2$	**Hydnocarpussäure**; im Öl von *Hydnocarpus* (POWER, BARROWCLIFF)].
fl.	$C_{18}H_{32}O_2$	**Linolsäure**; in trocknenden Ölen, wie Leinöl, Sonnenblumenöl, Hanföl (70 Proz.), Mohnöl (65 Proz.), Nußöl. Die eine Doppelbindung zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom, die Lage der anderen unbestimmt. $CH_3(CH_2)_4CH:CH.CH_2.CH:CH(CH_2)_7CO_2H$.
		Isolinolsäure gibt kein kristallisierendes Tetrabromderivat.
[44°	$C_{18}H_{32}O_2$	**α-Eläostearinsäure**; im japanischen Holzöl (aus den Samen von *Elaeococca vernicia*)].
		Mit einer dreifachen Bindung.
[50,5°	$C_{18}H_{32}O_2$	**Taririnsäure**; im „Tariri" aus den Samen von *Picramnia*, $CH_3(CH_2)_{10}C:C(CH_2)_4CO_2H$].

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[6°	$C_{18}H_{32}O_2$	**Telfairiasäure**; im Koemeöl (*Telfairia pedata*)].

d) Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-5}.CO_2H$ (Linolensäurereihe).

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
fl.	$C_{18}H_{30}O_2$	**Linolensäure**; im Leinöl (mit folgender etwa 50 Proz.), Hanföl (nebst folgender Säure 15 Proz.), Mohnöl (nebst folgender Säure 5 Proz.).
		Isolinolensäure; stereoisomer mit der vorigen; im Leinöl, Hanf- und Mohnöl.

e) Gesättigte Monoxyfettsäuren, $C_nH_{2n}(OH)CO_2H$.

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[51°	$C_{14}H_{28}O_3$	**Oxymyristinsäure**; in *Angelica officinalis*].
[82°	$C_{27}H_{54}O_3$	**Oxycerotinsäure**; in Cocablättern].

f) Gesättigte Dioxyfettsäuren, $C_nH_{2n-1}(OH)_2CO_2H$.

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[141—143°	$C_{18}H_{36}O_4$	**Dioxystearinsäure**; im Ricinusöl (1 Proz.)].
[108°	$C_{18}H_{36}O_4$	**Dioxystearinsäure** } synth. aus Ricinolsäure (GRÜN, Chem. Ber. 39)].
[90°	$C_{18}H_{36}O_4$	d-9, 12- „
[69,5°	$C_{18}H_{36}O_4$	dl-9, 12- „

g) Ungesättigte Monoxysäuren, $C_nH_{2n-2}(OH)CO_2H$.

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[34°	$C_{16}H_{30}O_3$	**Oxyhypogäasäure**; in alten *Lycopodium*-Sporen].
4 — 5°	$C_{18}H_{34}O_3$	**Ricinolsäure**; Hauptbestandteil des Ricinusöls, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2.CH:CH(CH_2)_7CO_2H$.

Außerdem eine cyklische, ungesättigte Säure:

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[68°	$C_{18}H_{32}O_2$	**Chaulmugrasäure**; im Samenöl von *Gynocardia odorata* und im *Hydnocarpus*-Öl].

Ferner eine zweibasische Säure:

F.	Formel	Normale Konstitution, wenn nicht anders angegeben
[117,5°	$C_{22}H_{42}O_4$	**Japansäure**; im Japanwachs, $C_{20}H_{40}(CO_2H)_2$].

A. Öle.

Name	Ursprung (Falls nicht anders erwähnt, Samen von)	Glyceride von:	Jodzahl	Fett in Proz. des Samentrockengewichts
Leinöl	*Linum usitatissimum*	Linol-, Linolen- und Isolinolen- (50 Proz.), Öl-, Palmitin- und Myristinsäure	171 — 199	32 — 36
Japanisches Holzöl	*Elaeococca vernicia*	Öl- und Eläostearinsäure	150 — 162	30
Hanföl	*Cannabis sativa*	Linol- (etwa 70 Proz.), Linolen- u. Isolinolen- (15 Proz.), Öl- (15 Proz.), Stearin- und Palmitinsäure	143 — 166	32
Zirbelnußöl	*Pinus cembra*	Linol-, Linolen-, Öl- und Palmitinsäure	150 — 159	—
Nußöl	*Juglans regia*	Linol- (etwa 80 Proz.), Linolen- u. Isolinolen- (13 Proz.), Öl- (7 Proz.), Myristin- und Laurinsäure	142 — 152	63
Safloröl	*Carthamus tinctorius*	Öl-, Linolen-, Stearin- und Palmitinsäure	130 — 150	50
Mohnöl	*Papaver somniferum*	Öl-, Linol-, Linolen-, Isolinolen-, Stearin- und Palmitinsäure	132 — 157	45
Sonnenblumenöl	*Helianthus annuus*	Öl-, Linol- und Palmitinsäure	120 — 133	21
Kleesamenöl	{ *Trifolium pratense* / *T. repens* }	Öl-, Linol-, Stearin- und Palmitinsäure	120 — 124	11 — 12
Baumwollsamenöl (Cottonöl)	*Gossypium herbaceum*	Palmitin-, Öl-, Linol- und Linolensäure	102 — 111	20
Sesamöl	{ *Sesamum orientale* / *S. indicum* }	Stearin-, Palmitin-, Öl- und Linolsäure	103 — 110	50
Crotonöl	*Croton tiglium*	Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Isovalerian-, Isobutter-, Essig-, Ameisen-, Öl- und Tiglinsäure	102 — 105	55
Rüböl	*Brassica rapa*	Rapin-, Öl-, Stearin-, Eruca- und Arachinsäure	99 — 105	35
Schwarzsenföl	*B. nigra*	Behen-, Eruca- und flüchtige Fettsäuren	96 — 106	30
Mandelöl	*Prunus amygdalus*	Ölsäure	93 — 102	50
Erdnußöl	*Arachis hypogaea*	Öl-, Linol-, Arachin-, Lignocerin-, Palmitin- und Stearinsäure	87 — 101	40
Haselnußöl	*Corylus avellana*	Öl- und Arachinsäure	83 — 88	55
Kaffeebohnenöl	*Coffea arabica*	Öl-, Palmitin- und Stearinsäure	79 — 90	10 — 13
Olivenöl	*Olea europaea* (Fruchtfleisch)	Ölsäure, kleine Mengen Palmitin-, Arachin- und Linolsäure	83	50
Ricinusöl	*Ricinus communis*	Ricinusöl- und (1 Proz.) Dioxystearinsäure	82 — 85	50
Behenöl	*Moringa oleïfera*	Öl-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure	81 — 84	35
Holunderbeeröl	*Sambucus racemosa*	Palmitin-, Öl-, Linolen-, Caprin-, Capron- u. Caprylsäure	81 — 90	—

Name	Ursprung (Falls nicht anders erwähnt, Samen von)	Glyceride von:	Jodzahl	Fett in Proz. des Samentrockengewichts
Kapuzinerkressenöl	*Tropaeolum majus*	Erucasäure	73 — 74	—
Filixöl	*Nephrodium filix mas* (Rhizom)	Öl-, Palmitin- und Cerotinsäure (S. 34)	85	5 — 6
B. Feste Fette.				
Myricawachs	*Myrica cerifera* u. a. (Überzug d. Früchte)	Palmitin- und Ölsäure	2 — 10	—
Japanwachs	*Rhus succedanea*, *R. vernicifera* u. a. (Fruchtparenchym)	Palmitin- und Japansäure	4 — 12	20
Kokosöl	*Cocos nucifera*	Myristin-, Laurin-, Öl-, Palmitin-, Stearin-, Capryl-, Caprin- und Capronsäure	8 — 9,5	67 — 70
Palmkernöl	*Elaeis guineensis*	Stearin-, Palmitin-, Öl-, Myristin-, Laurin-, Capryl-, Caprin- und Capronsäure	10 — 17,5	43 — 45
Chinesischer Pflanzentalg	*Stillingia sebifera*	Öl-, Palmitin- und Stearinsäure (Oleodipalmitin, Oleodistearin)	28 — 53	30
Kokumbutter	*Garcinia indica*	Stearin- und Ölsäure (Oleodistearin)	33 — 34	25
Kakaobutter	*Theobroma cacao*	Stearin-, Palmitin-, Öl- und Arachinsäure (Oleodistearin, Oleodipalmitin)	33 — 41	40 — 56
Muskatbutter	*Myristica fragrans*, *M. moschata*	Myristin- und Ölsäure	30 — 51	—
Mkanifett	*Allanblackia Stuhlmannii*	Stearin- und Ölsäure (Oleodistearin)	39 — 42	65
Mowrahbutter	*Illipe malabrorum*	Palmitin- und Ölsäure	50	50
Palmöl	*Elaeis guineensis*, *E. melanococca* (Fruchtfleisch)	Palmitin- und Ölsäure nebst wenig Stearin- und Linolsäure	51 — 57	58 — 67
Sheabutter	*Butyrospermum Parkii*	Stearin- und Ölsäure	54	50
Lorbeerfett	*Laurus nobilis*	Laurin-, Myristin- und Ölsäure	68 — 78	25
Venezolanisches Ölnußfett	*Virola venezuelensis*	Myristinsäure	—	47
Borneotalg	*Shorea aptera*	Stearin- und Ölsäure	—	—

Analytische Methoden. Auf mikrochemischem Wege wird Fett durch gewisse Färbemethoden nachgewiesen; die Fettkügelchen absorbieren den Farbstoff aus Alkanna-, Cyanin- (Chinolinblau-) oder Sudanlösungen. Man löst Alkannin in absolutem Alkohol auf, setzt das gleiche Volumen Wasser zu und filtriert. In dieser Flüssigkeit läßt man die Schnitte wenigstens 2, womöglich 6 bis 20 Stunden liegen. Auch Chlorophyll wird von Fett absorbiert. (Zuweilen hat eine 1 proz. Lösung von Überosmiumsäure Verwendung gefunden, welche Fetttropfen schwärzt, besonders Ölsäure und Oleïn. Die gleiche Reaktion wird indessen auch mit manchen anderen Stoffen, z. B. Gerbsäuren, erhalten und fällt andererseits nicht bei allen Fetten positiv aus; sie ist also nicht eindeutig.) Andere Stoffe, welche ebenso wie Fett in lichtbrechenden Tropfen vorkommen, beispielsweise ätherische Öle, unterscheiden sich gewöhnlich durch ihre größere Flüchtigkeit von den Fettkügelchen, welche auch beim Erhitzen auf 120° nicht verschwinden. Manchmal lassen sich die Fetttropfen durch ihre Löslichkeitsverhältnisse erkennen. In Äther, Chloroform, Petroleumäther sind sie leicht löslich, z. T. in Eisessig, nicht aber in kaltem Alkohol.

Zum sicheren Nachweis von Fett soll man sich jedoch womöglich nicht auf die genannten mikrochemischen Proben beschränken, sondern das möglichst fein verteilte Material mit Äther oder Petroleumäther extrahieren, etwa in SOXHLETS Apparat, und nach Verdunstung des Äthers den Rückstand nach chemischen Methoden auf seinen Fettgehalt untersuchen. Am einfachsten ist die „Acroleïnprobe": Die Substanz wird im Reagenzrohr mit der doppelten Menge sauren Kaliumsulfats erhitzt; das hierbei aus Glycerin durch Wasserverlust ev. gebildete Acroleïn wird in einer gekühlten Vorlage verdichtet und durch seinen scharfen, stechenden Geruch sowie durch die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung zu reduzieren, erkannt. Eine andere Methode beginnt mit der Verseifung des fetthaltigen Rückstandes mit alkoholischem Kali oder besser mit Natriumäthylat; die Lösung wird dann mit Schwefelsäure übersättigt, worauf flüchtige Fettsäuren sich durch ihren Geruch kenntlich machen und mit Wasserdampf überdestilliert werden können, während hochmolekulare Säuren entweder, wie Palmitin- oder Stearinsäure, sich direkt in fester Form abscheiden, oder, wie Ölsäure, mit salpetriger Säure zum Erstarren gebracht werden können. Zwei- oder mehrfach ungesättigte Säuren erstarren nach einiger Zeit an der Luft, wenn man sie auf einer Glasplatte ausbreitet.

Unter den flüchtigen Fettsäuren ist Ameisensäure — durch ihren Aldehydcharakter — allein befähigt, Sublimatlösung in der Wärme zu reduzieren, so daß unlösliches Calomel ausfällt. [SCALA, Z. anal. Ch. **31** (1892); LIEBEN, Monatsh. **14** (1893).] Essigsäure gibt mit einer Spur Eisenchlorid eine stark rotbraune Lösung, welche beim Kochen Flocken von basischem Acetat abscheidet. Die folgenden Homologen, Propion-, Buttersäure usw., liefern schwer lösliche Ca- und Ba-Salze.

Die Glieder der Ölsäurereihe unterscheiden sich von den festen, nicht flüchtigen Fettsäuren durch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Äther. Man neutralisiert die Seifenlösung mit Essigsäure, löst in siedendem Wasser und fällt mit Bleiacetat. Die Bleisalze werden nach dem Trocknen mit Äther extrahiert, wobei (fast) nur die Salze der Ölsäurereihe in Lösung gehen. Höhere Säuren können nur unvollständig getrennt werden durch fraktionierte Fällung mit alkoholischen Blei- oder Magnesiumacetatlösungen; die Methode beruht auf der mit steigendem Molekulargewicht etwas abnehmenden Löslichkeit der Mg-Salze in verdünntem Alkohol.

Die fraktionierte Destillation der Säuren im Vakuum findet ausgedehnte Anwendung zur Trennung der einzelnen Stoffe.

Zu quantitativen Analysen extrahiert man das Fett, wie oben erwähnt, mit Äther oder noch besser mit Petroleumäther (Kp. 45°), welcher weniger Harze löst als der Äther. Hierauf wird der Extrakt verseift, was am besten nach folgender Vorschrift geschieht: 5 g Fett werden in 10 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst, 10 ccm einer frisch bereiteten 5 proz. Lösung von Natrium in absolutem Alkohol werden zugesetzt und die Flüssigkeit verdunstet. Nach 12 Minuten ist die Verseifung vollständig. Die nicht verseifbaren Verunreinigungen des Rohfettes, welche meist nicht mehr als 3 Proz. ausmachen, können durch Ausschütteln mit Petroleumäther (Kp. höchstens 80°) entfernt werden. Dieselben können aus Kohlenwasserstoffen, Harzen, Alkaloiden, Purinbasen oder Phytosterinen (Kap. XVI) bestehen, außerdem finden sich fast immer gelbe Fettfarbstoffe (Lipochrome), obwohl in äußerst geringer Menge. Lecithine (Kap. VI), welche gleichfalls nie vollständig fehlen, werden gleichzeitig mit dem Fett verseift.

Da die vollständige Analyse der Fette schwierig und umständlich ist, pflegt man bei praktischen Fettuntersuchungen sich auf die Bestimmung gewisser Zahlen zu beschränken:

a) Prozentgehalt unverseifbarer Stoffe, siehe oben.

b) Prozentgehalt freier Fettsäuren, durch Titration mit 0,1 norm. Baryt unter Alkoholzusatz.

c) Die Verseifungszahl, die Anzahl Milligramm KOH, welche 1 g Fett verseifen.

d) Hübls Jodzahl, die aufgenommene Jodmenge in Prozenten der Fettmenge. Diese wichtige Konstante bildet ein Maß für den Gehalt des Fettes an ungesättigten Säuren und wird in folgender Weise bestimmt. 25 g Jod + 30 g Sublimat werden in 1000 g 95 proz. Alkohol + 5 Proz. rauch. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst; von dieser Lösung gibt man einen Überschuß zur Chloroformlösung des Fettes. Nach mehrstündigem Stehen wird der Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung titriert. [An Stelle der Jodzahl kann auch die Ozonzahl bestimmt werden (O_3 entspricht J_2), was bis jetzt aber keinen Vorteil zu bieten scheint.]

e) Hehners Zahl, unlösliche Fettsäuren in Prozenten der Fettmenge.

f) Reichert-Meissls Zahl, die Anzahl Cubikcentimeter 0,1 norm. NaOH, welche die flüchtigen, von 5 g Fett abdestillierten Fettsäuren neutralisieren.

Für das Glycerin gibt es keine einfache und vollständig exakte Bestimmungsmethode.

Am besten dürfte die Jodidmethode von Zeisel und Fanto sein. Das Glycerin setzt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid um, welches durch einen Kohlensäurestrom in eine Silbernitratlösung übergetrieben wird, in welche die entsprechende Menge Jodsilber ausfällt (Z. anal. Ch. **42**, 549). Aus der Menge der übrigen vorgeschlagenen Methoden sei noch die von Benedikt-Zsigmondy erwähnt. Sie beruht darauf, daß Glycerin durch eine konzentrierte alkalische Permanganatlösung quantitativ zu Oxalsäure oxydiert wird, welche mit Kalk gefällt werden kann.

Spezialliteratur: Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 4. Aufl. Berlin.

Ulzer und Klimont, Chemie der Fette. Berlin 1906.

Kap. V. **Wachsarten.**

Unter dem Namen Wachse faßt man eine Klasse chemisch nicht scharf begrenzter oder bestimmter Stoffe zusammen, welche sich am nächsten den Fetten anschließen, obwohl ihre physiologische Aufgabe eine ganz andere ist. Die Wachsarten bilden daher mehr eine biologische als eine chemische Körpergruppe. Sie sind nicht, wie die Fette, Reservestoffe, sondern haben ihre hauptsächliche Bedeutung als Schutzmittel gegen zu starke Transpiration, gegen Wasser, gegen intensives Licht u. a., und sie bilden sich demgemäß hauptsächlich in trockenem und warmem Klima und an immergrünen Pflanzenteilen. Die gleiche Rolle kommt indessen auch vielen cyklisch gebauten Phytosterinen zu (Kap. XVI), und eine befriedigende Unterscheidung von diesen wird erst möglich, wenn die genannte, noch wenig gekannte Körperklasse chemisch klargestellt ist.

Die Zusammensetzung ist sehr wechselnd. Alle typischen Wachsarten enthalten höhere Fettsäuren; jedoch nicht als Glyceride, sondern teils in freier Form, teils als Ester hochmolekularer einwertiger Alkohole. Die Wachse zeigen höheren Schmelzpunkt als die Fette, und die Wachsester sind schwerer verseifbar als die Glyceride. Manche als Wachs bezeichneten Stoffe enthalten indessen Glyceride beigemengt und bilden Übergänge zu den Fetten.

Das Japanwachs, welches in Form dicker Ablagerungen auf der Innenseite der Zellwände das Fruchtparenchym bei gewissen *Rhus*-Arten durchsetzt, ist oben unter den Fetten bereits erwähnt worden; dasselbe enthält nämlich zum größten Teil freie Palmitinsäure neben etwas Japansäure und liefert bei der Verseifung Glycerin. Es findet jedoch keine Anwendung als Nahrungsstoff. Das gleiche gilt von dem ebenfalls unter den Fetten erwähnten Myricawachs, dessen Hauptbestandteil Palmitin ist und welches den Wachsüberzug der Früchte von *Myrica cerifera* bildet.

Andere Wachsarten enthalten hochmolekulare Kohlenwasserstoffe; wieder andere zeigen Übergänge zu den Harzen, und viele ungenügend untersuchte sog. Wachsüberzüge bei Xerophyten dürften sich überhaupt als Harze erweisen.

In vegetabilischen Wachsen hat man, abgesehen von einer Anzahl ziemlich unvollständig bekannter Phytosterine, die folgenden aliphatischen Säuren und Alkohole gefunden, unter welchen (außer der Palmitin- und Stearinsäure) einerseits Cerotinsäure, andererseits Ceryl- und Myricylalkohol am häufigsten auftreten. (Siehe nebenstehende Tabellen.)

Bienenwachs enthält teilweise die gleichen Bestandteile wie Pflanzenwachse, ohne jedoch mit einem derselben identisch zu sein. Es besteht hauptsächlich aus freier Cerotinsäure und dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols.

Säuren, a) einbasische, gesättigte			Alkohole, a) einwertige, gesättigte		
F.	Formel	Name	F.	Formel	Name
57°	$C_{13}H_{26}O_2$	Ficocerylsäure	78°	$C_{13}H_{28}O$	Pisangcerylalkohol
54°	$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure	79°	$C_{26}H_{54}O$	Cerylalkohol
62°	$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure	62°	$C_{27}H_{56}O$	Isocerylalkohol (in *Ficus gummiflua*)
69°	$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure			
71°	$C_{24}H_{48}O_2$	Pisangcerylsäure	88°	$\begin{cases} C_{30}H_{62}O \\ C_{31}H_{64}O \end{cases}$	Myricyl- oder Melissylalkohol
72,5°	$C_{24}H_{48}O_2$	Carnaubasäure			
78,5°	$C_{26}H_{52}O_2$	Cerotinsäure			
91°	$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure			
b) einbasische, ungesättigte			b) einwertige, ungesättigte		
14°	$C_{18}H_{34}O_2$	Ölsäure	74°	$C_{17}H_{34}O$	Vitol (in *Vitis*-Blättern)
—	$C_{18}H_{32}O_2$	Linolsäure	82°	$C_{24}H_{48}O$	Cerosin (im violetten Zuckerrohr)
—	$C_{18}H_{30}O_2$	Linolensäure	98°	$C_{17}H_{28}O$	Ficocerylalkohol

Name, Herkunft und Zusammensetzung wichtiger Wachsarten.

Name	Herkunft	Zusammensetzung	Jodzahl	F. Grad
Carnaubawachs	*Copernicia cerifera* (Blätter)	Cerotinsäuremyricylester; Myricyl-, Cerylalkohol; Cerotinsäure, Carnaubasäure, eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$	10—13	83—91
Pisangwachs	*Musa sapientium*, *M. paradisiaca* (Blätter)	Pisangcerylester der Pisangcerylsäure	—	78—81
Gondangwachs	*Ficus ceriflua*	Ficocerylalkohol; Ficocerylsäure .	—	61
Flachswachs	*Linum usitatissimum* (Stamm)	Phytosterin; Cerylalkohol; Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- und Linolensäure	10	61,5
Schellack	*Ficus laccifera* u. a.	Ceryl-, Myricylalkohol; Palmitin-, Stearin- und Ölsäure	—	—

Kap. VI. Lecithine und Phosphatide.

Unter dem Namen Lecithine werden mit den Fetten nahe verwandte Stoffe zusammengefaßt, welche im Tier- und Pflanzenreich äußerst verbreitet sind und als Bestandteil jeder lebenden Zelle angenommen werden, wenn auch der Gehalt höchstens einige Prozente beträgt. Wie die Fette sind diese Substanzen Ester aus Glycerin

und Fettsäuren; aber nur zwei von den Hydroxylgruppen des Glycerins sind durch Fettsäurereste ersetzt, die dritte ist dagegen durch einen mit der organischen Base Cholin verbundenen Phosphorsäurerest ersetzt. Den Bau der Lecithine ersieht man aus der folgenden Formel für Distearyllecithin:

$$
\begin{array}{ll}
 & \left.\begin{array}{l} CH_2.O.OC_{18}H_{35} \\ {}^*CH.O.OC_{18}H_{35} \end{array}\right\} \text{Fettsäurereste} \\
\text{Glycerinrest} & \\
 & \left.\begin{array}{l} CH_2\text{-}O. \\ \quad HO.PO \\ C_2H_4\text{-}O. \end{array}\right\} \text{Phosphorsäurerest} \\
\text{Cholinrest} & \begin{array}{l} N{\equiv}(CH_3)_3 \\ OH \end{array}
\end{array}
$$

Als Fettbestandteile hat man im Lecithin der Pflanzen bisher Palmitin-, Stearin- und Ölsäure gefunden, also die gewöhnlichsten Fettsäuren. Möglicherweise enthält ein Molekül Lecithin zwei verschiedene Fettsäureradikale.

Für Lecithine aus *Vicia sativa* und *Lupinus luteus* fand SCHULZE Phosphorgehalte von 3,65 Proz., welche ungefähr auf Dioleyllecithin stimmen.

Durch Basen werden die Lecithine in Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin verseift; mit Säuren vollzieht sich die Spaltung viel langsamer. WINTERSTEIN und HIESTAND wiesen in Lecithinen aus Getreide nach Hydrolyse durch Säuren auch Zucker bis zu 16 Proz. nach (H. **47**); der Phosphorgehalt dieser Präparate ist entsprechend niedrig, etwa 2 Proz. (SCHULZE, vgl. H. **52**, 54). Auch Lipasen vermögen zu spalten.

Die Lecithine sind optisch-aktiv und enthalten ein (in der Formel mit * bezeichnetes) asymmetrisches Kohlenstoffatom. Da es gelungen ist, durch Hydrolyse des Lecithins eine optisch-aktive Glycerinphosphorsäure zu gewinnen (WILLSTÄTTER und LÜDECKE, Chem. Ber. **37**), so folgt daraus, daß der Phosphorsäurerest an ein endständiges und nicht an das mittlere Kohlenstoffatom des Glycerins gebunden ist. Synthetisch kann eine Glycerinphosphorsäure zwar leicht aus den Komponenten erhalten werden, dieselbe soll indessen mit der natürlichen nicht identisch sein, und die Synthese des Lecithins ist bis jetzt noch nicht durchgeführt.

Cholin oder Trimethyloxäthylammoniumhydrat ist eine starke Base von der Konstitution $CH_3{\equiv}N{<}^{CH_2.CH_2OH}_{OH}$. Auch in freier Form trifft man diesen Stoff nicht selten in Pflanzen, und sein Vorkommen steht nicht immer in Zusammenhang mit dem des Lecithins.

Auch ihren äußeren Eigenschaften nach gleichen die Lecithine den Fetten. Es sind kolloide, in Wasser unlösliche, aber quellbare, in Äther leicht lösliche Substanzen. Durch Ätherextraktionen kann man aus Pflanzenteilen selten die gesamte Lecithinmenge extrahieren, dazu ist vielmehr noch Auskochen mit Alkohol erforderlich, und man hat aus diesem Umstande den Schluß ziehen wollen, daß die Lecithine

als Lecithoproteïde lose an das Eiweiß gebunden vorkommen. Indessen ist die Existenz derartiger Verbindungen einstweilen noch unbewiesen, und die Lecithide, welche angeblich dargestellt sind, können wohl Mischungen sein, da das Lecithin vermöge seines kolloiden Zustandes leicht Fremdkörper mitreißt. In letzter Zeit ist jedoch wiederholt festgestellt worden, daß auch gereinigte Pflanzenlecithine oft ein von den einfachsten Formeln sehr abweichendes Verhältnis zwischen N und P aufweisen (WINTERSTEIN; WINTGEN und KELLER, Arch. d. Pharm. 244), und man hat solche Produkte Phosphatide genannt zum Unterschied von den echten Lecithinen. In Rücksicht auf die Möglichkeit, daß die hierher gehörenden Stoffe des Pflanzenreichs dem Lecithin nur ähnlich, nicht mit ihm identisch sind, hat KOCH für die ganze Gruppe den Namen Lecithane vorgeschlagen (H. 37).

Vorkommen. Wie erwähnt, finden sich Lecithine fast in allen lebenden Zellen; besonders scheinen sie eine wichtige Rolle in Samen, Speicherungsorganen und Knospen zu spielen, also in Pflanzenteilen, welche der Weiterentwickelung dienen. SCHULZE u. a. haben bei der Analyse einer Menge von Samenarten einen Lecithingehalt von 0,25 bis 1,6 Proz. des Trockengewichts gefunden; derselbe war um so größer, je mehr Eiweiß der Samen enthielt. Dagegen steigt die Lecithinmenge nicht mit dem Fettgehalt. Während des Reifens der Samen und weiter noch während der Keimung nimmt der Gehalt an Lecithin zu, woraus hervorgeht, daß dieser Stoff nicht als Reservenahrung aufgefaßt werden darf. Über seine physiologisch zweifellos wichtige Aufgabe ist übrigens noch wenig bekannt (vgl. Teil III). In etiolierten Keimlingen hat man eine Verminderung der Lecithinmenge beobachtet.

Lecithin wurde außerdem gefunden in fleischigen Wurzeln und Rhizomen, z. B. in der Zuckerrübe. Verhältnismäßig reichlich kommt es im Pollen vor, nämlich bis zu 6 Proz., und schließlich allgemein in Pilzen, einschließlich Hefe und Bakterien.

Analyse. Der Lecithingehalt der Pflanzen wird gewöhnlich aus der in Äther löslichen Phosphormenge berechnet. Man extrahiert zuerst mit Äther, dann mit kochendem Alkohol, verdunstet die verdünnten Lösungen, extrahiert von neuem mit wenig Äther und bestimmt nach Verdunstung desselben den Phosphor im Rückstand als Pyrophosphat. ERLANDSEN hat vorgeschlagen (H. 51), Lecithin aus alkoholischer Lösung mit Cadmiumchlorid zu fällen. Das Cadmiumdoppelsalz wird durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniumcarbonat zerlegt (vgl. BERGELL, Chem. Ber. 33, und SCHULZE u. WINTERSTEIN, H. 40). Exakte Resultate liefert diese Methode jedoch nach SCHULZE nicht (H. 52, 61).

Auch die Umrechnung der Phosphorsäure in Lecithin ist übrigens wegen des stark variierenden Phosphorgehalts verschiedener Präparate nicht ohne weiteres statthaft.

Spezialliteratur: HIESTAND, Phosphatide. Diss. Zürich 1906.

Kap. VII. Kohlehydrate.

Unter der Bezeichnung Kohlehydrat faßt man seit langer Zeit Zuckerarten, Stärke, Cellulose und Gummi zusammen, bekanntlich weil das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bei allen wichtigeren hierher gehörenden Kohlenstoffverbindungen — mit den empirischen Formeln $(C_6H_{12}O_6)_m$, $n\,H_2O$ — dasselbe ist wie im Wasser. Indessen trifft dies nicht immer zu. Unter den genannten, für die Pflanzen höchst wichtigen Körperklassen werden die einfachen Zuckerarten definiert als Oxyaldehyde und Oxyketone (Aldehyd- und Ketonalkohole) und werden deswegen Aldosen bzw. Ketosen genannt. Zu den eigentlichen Zuckerarten werden auch die niedrigeren Kondensationsprodukte der eben genannten Stoffe gezählt. Die übrigen Kohlehydrate stehen in genetischem Zusammenhang mit den Zuckerarten und bilden hochmolekulare Kondensationsprodukte derselben.

A. Zuckerarten.

Unter Zugrundelegung der obigen natürlichen Einteilung können wir die Zuckerarten charakterisieren als wasserlösliche, mehr oder weniger leicht kristallisierende Aldehyd- oder Ketonalkohole von meist süßem Geschmack, bzw. als niedrigere Kondensationsprodukte dieser Körper mit im wesentlichen ähnlichen Eigenschaften.

Sie werden eingeteilt in einfache Zuckerarten (Monosaccharide), Di- und Trisaccharide usw., welch letztere sich unter Wasseraufnahme in zwei oder mehrere Moleküle der einfachen Zucker spalten. Die Monosaccharide werden je nach der Zahl ihrer Kohlenstoffatome Diosen, Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen usw. genannt; in der Natur trifft man fast ausschließlich die beiden letztgenannten Gruppen.

Allgemeine Reaktionen: Die Zuckerarten geben ihrem Bau zufolge die typischen Aldehyd- bzw. Keton- und die Alkoholreaktionen:

1. Durch Reduktionsmittel werden sie unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in mehrwertige Alkohole, Zuckeralkohole, übergeführt, welche wieder zu Zuckern oxydiert werden können:

$$\underset{\text{Glucose}}{CH_2.OH.(CH.OH)_4.CHO} + H_2 = \underset{\text{Sorbit}}{CH_2.OH(CH.OH)_4CH_2.OH}$$

2. Oxydationsmittel liefern bei gelinder Einwirkung (z. B. Brom in alkalischer Lösung) einbasische Oxysäuren:

$$\underset{\text{Glucose}}{CH_2OH(CH.OH)_4CHO} + O = \underset{\text{Gluconsäure}}{CH_2OH(CH.OH)_4CO_2H}$$

Bei kräftigerer Oxydation (Kochen mit Salpetersäure) erhält man zweibasische Oxysäuren:

$$\underset{\text{Glucose}}{CH_2OH(CH.OH)_4CHO} + 3\,O = \underset{\text{Zuckersäure}}{CO_2H(CH.OH)_4CO_2H} + H_2O$$

Die Ketosen geben bei der Oxydation Oxysäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt (vgl. S. 11). Sowohl Aldosen wie Ketosen besitzen

den unter 2. genannten Reaktionen zufolge stark reduzierende Eigenschaften.

3. Phenylhydrazin reagiert zunächst in typischer Weise mit der Aldehyd- oder Ketongruppe unter Bildung von Hydrazonen:

$$CH_2.OH(CH.OH)_4CH\,O + H_2\,N.NH.C_6H_5$$

Glucosephenylhydrazon

Die Hydrazone sind farblose, kristallisierende und in Wasser in der Regel leicht lösliche Körper (nur Mannosehydrazon zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus). Aus ihnen können die Zuckerarten durch Erwärmen mit Formaldehyd zurückgewonnen werden.

Läßt man Phenylhydrazin in der Wärme einige Zeit einwirken, so geht die Reaktion weiter: Noch ein Sauerstoffatom wird durch einen Phenylrest substituiert, während gleichzeitig 2 H durch Oxydation entfernt werden, so daß Osazone von folgender Konstitution entstehen (E. Fischer, 1884):

$$\begin{array}{l} CH_2OH(CH.OH)_3.C.CH:N.NH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Phenylglucosazon

Diese für die Zuckerarten sehr charakteristischen Osazone sind gelbe, in Wasser schwer lösliche Körper, welche in feinen Nadeln kristallisieren. Sie sind seit E. Fischers klassischen Arbeiten von größtem Nutzen gewesen für die Abscheidung und den Nachweis der verschiedenen Zuckerarten, welche wegen ihrer Leichtlöslichkeit nur schwierig durch Kristallisation abgeschieden und getrennt werden können. Aus den Osazonen können die Zuckerarten regeneriert werden, indem man die Phenylhydrazinreste durch konz. HCl abspaltet und die dadurch entstehenden Osone mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Man gelangt in dieser Weise in der Regel zu Ketosen:

$$\underset{\text{d-Glucoson}}{CH_2OH(CHOH)_3.CO.CHO} + H_2 = \underset{\text{d-Fructose}}{CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2.OH}$$

4. Der Wasserstoff der Alkoholhydroxyle kann durch Alkohol- oder Phenolradikale substituiert werden, wobei ätherartige Glucoside entstehen.

Glucoside sind im Pflanzenreich allgemein verbreitet, besonders solche, welche Phenolreste enthalten. Auch die zusammengesetzten Zuckerarten können als Glucoside aufgefaßt werden. Gewisse komplizierte Glucoside werden in mehr als zwei Körper gespalten, wie im Kap. XIV näher angegeben ist. Glucoside sind aus ihren Komponenten synthetisiert worden unter Anwendung von Salzsäure als Katalysator. In den Pflanzen dürften sich die Glucosidsynthesen durch Vermittelung des Emulsins und verwandter Enzyme vollziehen.

Methylglucosid ist das innere Anhydrid (Lacton) eines acetalartigen (s. S. 9) Derivates der Glucose und enthält keine freie Aldehydgruppe mehr. Bezüglich der Spaltung der vier Isomeren siehe Teil II, Kap. IX.

5. Zuckerarten sind Säuren von geringer, aber noch meßbarer Stärke und geben mit starken Basen Salze, welche indessen in wässeriger Lösung zum größten Teil hydrolysiert sind. Die Salzbildung findet in erster Linie an der Aldehyd- bzw. Acetalgruppe statt, aber auch die Alkoholhydroxyle besitzen schwach saure Eigenschaften.

6. Durch Aldolkondensation können die höheren Zuckerarten aus den niedrigeren entstehen. So treten Glycolaldehyd und Dioxyaceton zu einer Pentose (Arabinose) zusammen:

$$\underset{\text{Glycolaldehyd}}{CH_2OH.CHO} + \underset{\text{Dioxyaceton}}{CH_2OH.CO.CH_2OH} = \underset{\text{dl-Arabinoketose}}{CH_2OH(CHOH)_2CO.CH_2OH}$$

Analog entsteht aus Glycerinaldehyd und Dioxyaceton dl-Fructose. Da die Komponenten selbst durch eine gleichartige Kondensation aus Formaldehyd entstehen (S. 10), so ist die in schwach alkalischer Lösung eintretende Zuckerbildung aus Formaldehyd (O. Loew) als eine Reihe von aufeinanderfolgenden Aldolkondensationen aufzufassen. Daß die Pflanzen in dieser Weise ihren Zucker aus Formaldehyd aufbauen, ist zwar eine recht plausible, aber noch keineswegs sichergestellte Annahme (siehe Teil III). Nicht ausgeschlossen ist andererseits, daß gelegentlich die synthetisch so wichtige

7. Blausäureaddition (Kiliani) den Aufbau der höheren einfachen Zucker in der Natur vermittelt. Nach Kilianis Methode werden die mit Blausäure direkt gebildeten Oxynitrile oder Cyanhydrine (S. 9) zu den entsprechenden einbasischen Säuren verseift, deren Lactone (S. 13) hierauf mit Natriumamalgam zu Zuckern reduziert werden können:

$$\underset{\text{l-Arabinose}}{CH_2OH(CHOH)_3CHO} \longrightarrow \underset{\text{l-Gluconsäurenitril}}{CH_2OH(CHOH)_4CN}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{l-Gluconsäure}}{CH_2OH(CHOH)_4CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{l-Glucose}}{CH_2OH(CHOH)_4CHO}$$

8. Umgekehrt können niedrigere Zucker aus höheren nach Wohls Verfahren gewonnen werden: Die Oxime werden durch Wasser entziehende Mittel (Acetanhydrid) in Nitrile übergeführt, welche in ammoniakalischer Silberlösung Blausäure abspalten. In der Pflanzenzelle tritt diese Reaktionsfolge kaum ein. Dagegen kann daselbst ein entsprechender Abbau wohl durch den folgenden Prozeß geschehen.

9. Die ersten Oxydationsprodukte der Zucker, die einbasischen Säuren, gehen in die nächst niedrigere Zuckerart über, wenn Ferriacetat im Sonnenlicht oder zusammen mit Wasserstoffsuperoxyd auf ihre Calciumsalze einwirkt (Ruff):

$$\begin{array}{ccccc} COH & & CO_2H & & \\ HCOH & & HCOH & & CHO \\ HOCH & \longrightarrow & HOCH & \longrightarrow & HOCH \\ HCOH & & HCOH & & HCOH \\ HCOH & & HCOH & & HCOH \\ CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH \\ \text{d-Glucose} & & \text{d-Gluconsäure} & & \text{d-Arabinose} \end{array}$$

10. In schwach alkalischer Lösung gehen verschiedene Zuckerarten durch intramolekulare Umlagerung ineinander über. LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN haben dies für die isomeren Hexosen Glucose, Mannose und Fructose gezeigt, welche sich miteinander und auch mit anderen Formen ins Gleichgewicht setzen.

11. Auch ist die Überführung von Hexosen in die isomeren Formen gelungen unter Vermittelung der Lactone, welche im Gegensatz zu den gewöhnlichen Carbonsäuren der Reduktion zugänglich sind.

Isomerie und physikalische Eigenschaften. Die Zuckerarten enthalten gewöhnlich mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome" (in den nachstehenden Strukturformeln mit × bezeichnet). Nach VAN 'T HOFF muß eine Substanz, welche *n* solche Kohlenstoffatome enthält, in 2^n stereoisomeren Formen auftreten, welche halb so viele optische Paare bilden. Jedes Paar besteht aus zwei Spiegelbildern, von denen das eine rechts-, das andere ebenso stark linksdrehend ist. Im II. Teil dieses Buches soll diese biologisch so wichtige Isomerie näher behandelt werden. Nach E. FISCHER werden die optischen Antipoden in der Zuckergruppe mit d- und l- bezeichnet (von *dexter* und *laevus* abgeleitet), nicht auf Grund ihres eigenen Drehungsvermögens, sondern in Rücksicht auf den genetischen Zusammenhang mit d- und l-Mannose. Die gewöhnliche Arabinose z. B. ist rechtsdrehend, wird aber als l-Arabinose bezeichnet wegen ihres Zusammenhanges mit l-Glucose (siehe Reaktion 7) und damit mit l-Mannose.

Gerade in der Zuckergruppe hat sich VAN 'T HOFFS Lehre auf das glänzendste bestätigt. Die Aldohexosen enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome und müssen in $2^4 = 16$ Formen vorkommen; von diesen sind 12 bekannt, und unzweifelhaft lassen sich auch die 4 übrigen noch darstellen. Für alle diese Isomeren hat EMIL FISCHER die unten projizierten sterischen Formeln aufgestellt.

Jeder dieser Körper ist optisch-aktiv, d. h. er hat die Fähigkeit, in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Die Größe dieses Drehungsvermögens ist für jede Form charakteristisch und wenigstens innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen konstant; sie gestattet die Identifizierung und quantitative Bestimmung vieler Zuckerarten. Über die Berechnung der „spezifischen Drehung" siehe Teil II, Kap. IX.

Die Erscheinung, daß sich das Drehungsvermögen frisch dargestellter Zuckerlösungen von einem bestimmten Anfangswert bis zu einem bestimmten Endwert ändert (Multirotation), beruht vermutlich auf einem chemischen Vorgang (Hydratation oder inneren Umlagerung) im Molekül, vgl. Glucose, S. 45.

Die optisch-inaktiven Zuckerarten, welche aus gleichen Teilen der beiden entgegengesetzten optisch-aktiven Komponenten bestehen, die „racemischen" Formen, werden, ebenfalls nach E. FISCHER, mit dl- bezeichnet. Die natürlichen Zuckerarten sind übrigens, im Gegensatz zu den künstlich dargestellten, fast alle optisch-aktiv.

Im zweiten Teile dieses Buches ist erwähnt, wie man sich die Entstehung der optisch-aktiven Formen zu erklären versucht hat. Daselbst findet man auch die Methoden angegeben, mit welchen man die beiden aktiven Bestandteile aus der racemischen Mischung gewinnen kann.

l-Mannose	d-Mannose	l-Glucose	d-Glucose
CHO	CHO	CHO	CHO
H × OH	HO × H	HO × H	H × OH
H × OH	HO × H	H × OH	HO × H
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

l-Idose	d-Idose	l-Gulose	d-Gulose
CHO	CHO	CHO	CHO
HO × H	H × OH	H × OH	HO × H
H × OH	HO × H	H × OH	HO × H
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
H × OH	HO × H	H × OH	HO × H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

l-Galactose	d-Galactose	l-Talose	d-Talose
CHO	CHO	CHO	CHO
HO × H	H × OH	H × OH	HO × H
H × OH	HO × H	H × OH	HO × H
H × OH	HO × H	H × OH	HO × H
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

CHO	CHO	CHO	CHO
HO × H	H × OH	H × OH	HO × H
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
HO × H	H × OH	HO × H	H × OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

noch unbekannt.

Monosaccharide.

Die niedrigste theoretisch mögliche Zuckerart, **Glycolaldehyd,** $CH_2OH.CHO$, ist dargestellt (FENTON) und bildet einen süßen, FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte reduzierenden Sirup. Entsteht durch Kondensation von Formaldehyd (H. und A. EULER, Chem. Ber. 39).

Triosen.

Zwei isomere Triosen, **Glycerinaldehyd** und **Dioxyaceton,** $C_3H_6O_3$ (s. unten), bilden sich vermutlich beide bei vorsichtiger Oxydation des Glycerins, welche zweckmäßig mit Brom und Natriumcarbonat geschieht. Nachweisen läßt sich in der oxydierten Lösung (Glycerose, siehe S. 25) zwar nur Dioxyaceton, aber sie liefert durch Kondensation eine Hexose (dl-Fructose, E. FISCHER), welche man sich am einfachsten aus den beiden genannten Isomeren entstanden denkt:

$$\underset{\text{Glycerinaldehyd}}{CH_2OH.CHOH.CHO} + \underset{\text{Dioxyaceton}}{CH_2OH.CO.CH_2OH}$$
$$= \underset{\text{dl-Fructose}}{CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH}$$

Vermutlich sind die Triosen wirkliche Zwischenglieder bei der Zuckersynthese aus Glycerin in den Pflanzen.

Tetrosen.

Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$, ein Spaltprodukt des Glucosids Digitoxin, ist der einzige bekannte Repräsentant für natürliche Tetrosen. Digitoxose ist eine Methylaldose von der Zusammensetzung $CH_3.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2.CHO$ (KILIANI, Chem. Ber. 38 [1905]).

Erythrose, $C_4H_8O_4$, kommt nicht in der Natur vor.

Pentosen.

Erst in den Pentosen lernen wir eine Zuckergruppe von größerer biologischer Bedeutung kennen. In freiem Zustande hat man dieselben zwar nicht gefunden, dagegen sind sie als Bestandteile hochmolekularer und komplizierter Pflanzenstoffe um so verbreiteter. Sie kommen teils in Nucleïnsäuren, z. B. Triticonucleïnsäure, vor, teils in Form anhydridartiger Kondensationsprodukte mit hohem, unbekanntem Molekulargewicht als sogenannte Pentosane (siehe S. 69), welche einen wichtigen Bestandteil der Zellwände bilden. Durch Hydrolyse dieser Stoffe erhält man die freien Pentosen. Pentosane und Pentosen, ebenso wie Methylpentosane und Methylpentosen sind besonders charakteristisch für die Pflanzen, während sie im Tierkörper nur selten vorkommen. Sie sind durch Hefe nicht vergärbar. Erkannt werden die Pentosen durch die Furolreaktion. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure schließt sich das Pentosemolekül unter Wasseraustritt zum fünfgliedrigen Furanring, so daß der Aldehyd Furol (oder Furfurol) entsteht:

$$\begin{matrix} CHOH.CH_2OH \\ \cdot \\ CHOH.CHOH.CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH{=}CH \\ \qquad >O \\ CH{=}C.CHO \end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Die Furoldämpfe gehen bei der Destillation mit der Salzsäure über; man erkennt sie an ihrer Fähigkeit, in Anilinacetat getauchte Papierstreifen rot zu färben. Die Überführung von Pentosen in Furol ist so vollständig, daß sie sich zur quantitativen Bestimmung der erstgenannten Körper bzw. der Pentosane verwenden läßt. Man fällt zu diesem Zweck das Furol mit Phloroglucin und wägt das entstandene Phloroglucid (TOLLENS, H. **36**, 239). Eine quantitative Titrationsmethode (JOLLES, Chem. Ber. **39**, 96 [1906]) besteht im Zusatz von Bisulfit (1 Mol. Furol verbraucht 1 Mol. Bisulfit) und Messung des Bisulfitüberschusses mit Jodlösung. In analoger Weise werden Methylpentosen mittels konz. Salzsäure in Methylfurol übergeführt (TOLLENS u. WIDTSOE, Chem. Ber. **33**, 143 [1900]). Pentosen werden ferner nachgewiesen durch die Rotfärbung beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure (TOLLENS), ferner durch die Violett- und darauffolgende Blaugrünfärbung beim Kochen mit Orcin und konz. Salzsäure. Letztere Probe gilt als die beste und wird in mehreren Modifikationen ausgeführt (TOLLENS, BIAL, NEUMANN). Zum Unterschied von den Hexosen geben die Pentosen nicht Lävulinsäure (S. 15). Methylpentosen zeigen nach dem Kochen die Methylfurolreaktion: Carminfärbung nach Zusatz von Resorcin und wenig Salzsäure. Furol gibt ein graues Resorcid.

l-Arabinose, $CH_2OH(CHOH)_3CHO$, wird aus arabischem Gummi oder aus Kirschgummi durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Hydrolyse von Arabanen) gewonnen. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = +104{,}5^0$ (Multirotation), wird aber mit l- bezeichnet, da das durch Blausäure entstehende Additionsprodukt zu l-Gluconsäure und l-Mannonsäure verseift wird. Prismen. Liefert ein Phenylosazon vom F. 161°.

Wird ferner durch das schwer lösliche Bromphenylhydrazon erkannt und am besten durch das Diphenylhydrazon isoliert, welches in kaltem Wasser unlöslich ist und bei 205° schmilzt (TOLLENS u. MAURENBRECHER, Chem. Ber. **38**). Von Xylose, Glucose und Galactose trennt man Arabinose durch das Benzylphenylhydrazon (RUFF und OLLENDORFF, Chem. Ber. **32**).

l-Xylose, stereoisomer mit der vorigen Pentose, entsteht bei der Hydrolyse der in den Pflanzen (Holz der Laubbäume, Stroh, Jute usw.) sehr häufigen Xylane, wird am besten durch Kochen von Buchenholzgummi mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und kann nunmehr technisch aus Baumwollsamenschalen gewonnen werden; aus dem Gemisch der Hydrolyseprodukte kristallisiert nach starkem Eindampfen Xylose aus. Schwach rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = +18{,}9^0$. Das Osazon schmilzt bei 161°, das Diphenylhydrazon bei 107 bis 108°.

Rhamnose, eine Methylpentose von der Zusammensetzung $CH_3 . CHOH(CHOH)_3CHO = C_6H_{12}O_5$, findet sich in mehreren Glucosiden, u. a. Xanthorhamnin, Quercitrin, Hesperidin, Robinin (Kap. XIV), und kann aus diesen durch verdünnte Säuren abgespalten werden. Große Kristalle. Das Phenylosazon schmilzt bei 180°.

Fucose, eine mit der vorigen isomere Methylpentose, bildet als Fucosan einen großen Teil des Zellwandmaterials von *Fucus*. Linksdrehend; die optische Antipode ist

Rhodeose; findet sich im Glucosid Convolvulin (in den Knollen von *Exogonium purga*).

Chinovose, gewonnen aus dem Glucosid Chinovin in Chinarinden, ist ebenfalls eine Methylpentose.

Apiose, $C_5H_{10}O_5$, eine im Glucosid Apiin (aus verschiedenen Umbelliferen) gefundene Zuckerart, besitzt eine verzweigte Kohlenstoffkette und ist somit eine Oxymethyltetrose, $(CH_2OH)_2COH.CHOH.CHO$. Nicht vergärbar.

Hexosen.

Diese Gruppe ist die wichtigste im Gebiet der Zuckerarten, besonders weil ihr der sowohl in freier als kondensierter Form für die Organismen unvergleichlich bedeutendste Zucker, der Traubenzucker, zugehört. Auch mehrere andere Hexosen sind gewöhnliche Pflanzenprodukte. Die meisten lassen sich vergären. Eigentümlich ist den Hexosen die Fähigkeit, Lävulinsäure (S. 15) zu bilden, welche neben einer reichlichen Menge Huminsubstanzen entsteht, wenn diese Zuckerarten mit verdünnten Mineralsäuren gekocht werden.

d-Glucose, Traubenzucker, Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ (die sterischen Formeln für Glucose und übrige Hexosen findet man (S. 9 u. 50), ist der meist verbreitete und am reichlichsten vorkommende unter allen Zuckern. Die Bedeutung desselben ist für Pflanzen ebenso groß wie für Tiere. Traubenzucker findet sich allgemein im Saft süßer Früchte, Nectarien und in Glucosiden, er bildet sich außerdem stets aus Reservestärke, wenn diese von neuem in den Stoffwechsel hineingezogen wird. Auch bei der Hydrolyse von Cellulose mit verdünnten Säuren entsteht d-Glucose. Technisch wird dieselbe durch Hydrolyse von Stärke gewonnen; in kleinerem Maßstab kann man Glucose durch Hydrolyse (Inversion) alkoholischer Rohrzuckerlösungen darstellen, aus welchen Glucose auskristallisiert, während die andere Komponente, d-Fructose, in Lösung bleibt. Die als körnige Massen auftretenden Kristalle enthalten 1 Mol. Wasser; sie schmelzen bei 86°. Aus absolutem Methylalkohol wird der Traubenzucker in Form wasserfreier Nadeln, F. 146°, erhalten. Der Zucker ist rechtsdrehend und zeigt Birotation; Schlußwert $[\alpha]_D^{20} = + 52,5°$. Nach neueren Ansichten (Tanret; vgl. auch Behrend, Ann. 354 [1907]) soll die Birotation auf der Existenz zweier stereoisomerer Glucosen beruhen, einer α-Glucose, $[\alpha]_D = + 146°$, und einer schwächer drehenden β-Glucose, welche miteinander im Gleichgewicht stehen; in frisch bereiteten Lösungen ändert sich die Drehung, bis sich dieses Gleichgewicht eingestellt hat. β-Glucose dürfte identisch sein mit der „γ-Glucose", welche Tanret durch längeres Erhitzen gewöhnlichen Traubenzuckers auf 100° dargestellt hat; sie kristallisiert (möglicherweise etwas pyridinhaltig) aus Pyridin und schmilzt dann bei 148 bis 150°. Ihre Anfangsdrehung ist $[\alpha]_D = + 20,7°$. Zwei verschiedene Phenylhydrazone sind isoliert. Durch Kristallisation läßt sich nur die eine Traubenzuckerform isolieren, nämlich die schwerer lösliche, da beide Formen leicht ineinander übergehen und das Gleichgewicht sich dadurch rasch wiederherstellt. d-Glucose liefert bei der Reduktion den Alkohol d-Sorbit; durch Oxydationsmittel wird der Traubenzucker in d-Gluconsäure und

d-Zuckersäure übergeführt. Das Phenylglucosazon schmilzt gegen 205° und bildet kleine gelbe, in kaltem Wasser beinahe unlösliche Nadeln.

Der Nachweis des Traubenzuckers in Gegenwart von Fructose (welche dasselbe Osazon liefert) gelingt durch Überführung in das Diphenylhydrazon, welches mit Äther ausgefällt wird (STAHEL, Ann. 258), oder durch Darstellung des Benzhydrazids (H. WOLFF, Chem. Ber. 28).

β-Glucosan oder Lävoglucosan, $C_6H_{10}O_5$ (TANRET, C. r. 119), ist ein gut kristallisierendes Anhydrid der Glucose, welches entsteht, wenn Glucoside (Coniferin, Salicin u. a.) mit Baryt unter Druck auf 100° erhitzt werden. Die Konstitutionsformel ist

```
 H  /O\  H     H
HOC/    \C ---- COH
 |        |      |
HOC ----- C\    /CH2
 H        H \O/
```

Von den Reaktionen des Traubenzuckers seien folgende erwähnt:

1. Durch Kochen mit Kalk entsteht Saccharin, ein Lacton der in freier Form unbeständigen Saccharinsäure. Dasselbe bildet schöne Kristalle vom F. 160 bis 161° und der Zusammensetzung

```
CH3.COH.CHOH.CH.CH2OH.
    |        |
    CO ------O
```

2. Ein auch für die Pflanzen wichtiges Derivat der Glucose ist das **Glucosamin** oder Chitosamin, welches einen Hauptbestandteil des Chitins bildet, des vorherrschenden Materials der Hyphenwände bei Pilzen. Glucosamin ist ferner ein Spaltprodukt vieler Eiweißsubstanzen. Es hat die Zusammensetzung

```
        H   H   OH
CH2OH . C . C . C . CHNH2 . CHO
        OH  OH  H
```

und kann durch die bei 210° schmelzende, schwer lösliche Phenylisocyanatverbindung identifiziert werden.

3. Von physiologischem Interesse ist auch die Kondensation des Traubenzuckers mit Ammoniak in Gegenwart wasserentziehender Mittel. Mit Zinkoxydammoniak liefert Glucose viel Methylimidazol (KNOOP und WINDAUS, Chem. Ber. 38). Derselbe Imidazolring findet sich in einigen natürlichen Alkaloiden, z. B. Pilocarpin, ferner in dem Eiweißbestandteil Histidin. Vermutlich sind Methylglyoxal, $CH_3.CO.CHO$, und Formaldehyd Zwischenprodukte bei der Synthese des Imidazolringes, deren Verlauf man sich folgendermaßen denken kann:

$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Methylglyoxal}}{C_3H_4O_2} + H_2O + \underset{\text{Formaldehyd}}{3\,CH_2O}$$

```
CH3                         CH3
 .                           .
CO          H2NH     -->    C----NH
|               OCH2        ||      >CH + 3 H2O
CHO         H2NH            CH--N
Methylglyoxal  2 H3N + CH2O      Methylimidazol.
```

Diese Reaktion bildet eine Stütze für WOHLS Ansicht, die auch von BUCHNER geteilt wird, daß die Milchsäurebildung aus Trauben-

zucker über das Methylglyoxal geht, welches selbst aus Glycerinaldehyd durch Wasserverlust entsteht:

a) Glucose ⟶ Glycerinaldehyd

b) $C_3H_6O_3 \longrightarrow C_3H_4O_2 + H_2O$
Glycerinaldehyd   Methylglyoxal

c) $CH_3.CO.CHO \longrightarrow CH_3.CHOH.CO_2H$
$\quad H_2 \quad O$
Methylglyoxal + H_2O Milchsäure.

Außer d-Glucose liefern übrigens auch d-Mannose, d-Sorbose, l-Arabinose und l-Xylose (Di- und Trisaccharide nur schwierig) α-Methylimidazol (Windaus, Chem. Ber. 40).

4. Daß gewisse Bakterien (*Bacterium*-Arten u. a.) durch Milchsäuregärung den Traubenzucker in Milchsäure verwandeln, ist lange bekannt. Wir werden auf diese und andere Gärungen im zweiten und dritten Teile dieses Buches zurückkommen. Buchner und Meisenheimer haben starke Beweise für ihre Ansicht beigebracht, daß die Milchsäure auch als Zwischenprodukt bei der Alkoholgärung auftritt. Dieser physiologisch so außerordentlich wichtige Prozeß zerfällt somit in folgende zwei, chemisch voneinander trennbare Reaktionen (von Nebenreaktionen der Gärung wird dabei abgesehen):

a) $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CH_3.CHOH.CO_2H$
Glucose   Milchsäure.

Die vermutlichen Zwischenprodukte dieser Reaktionsphase sind unter 3. erwähnt, ferner:

b) $CH_3.CHOH.CO_2H \longrightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$.

Die Milchsäurebildung aus Traubenzucker, welche somit den primären Vorgang bei verschiedenen Gärungen ausmacht, hat auch mit einfachen chemischen Mitteln durchgeführt werden können, nämlich durch die Einwirkung verdünnter Kalilauge (Nencki u. Sieber, J. pr. Ch. **24** [1881]). Daß in gleicher Weise auch Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure gespalten werden kann, hatte Duclaux angegeben, welcher Sonnenlicht auf eine alkalische Zuckerlösung einwirken ließ. Bezüglich der enzymfreien Vergärung der Glucose vgl. Buchner, Meisenheimer und Schade (Chem. Ber. 39 und Biochem. Z. 7).

5. Traubenzucker kann unter Kohlensäurebildung auch durch eine andere Reaktion abgebaut werden, welcher ev. physiologische Bedeutung zukommt. Glucuronsäure, $CHO(CHOH)_4CO_2H$, ist ein natürliches, jedoch nicht in Pflanzen gefundenes Oxydationsprodukt der Glucose, und diese Aldehydsäure wird von Fäulnisbakterien in l-Xylose und Kohlensäure gespalten (Salkowski u. Neuberg):

$$\begin{array}{ccccc} CHO & & CHO & & \\ HCOH & & HCOH & & \\ HOCH & = & HOCH & + & CO_2 \\ HCOH & & HCOH & & \\ HCOH & & CH_2OH & & \\ CO_2H & & & & \\ \text{d-Glucuronsäure} & & \text{l-Xylose.} & & \end{array}$$

5. Zuckerarten sind Säuren von geringer, aber noch meßbarer Stärke und geben mit starken Basen Salze, welche indessen in wässeriger Lösung zum größten Teil hydrolysiert sind. Die Salzbildung findet in erster Linie an der Aldehyd- bzw. Acetalgruppe statt, aber auch die Alkoholhydroxyle besitzen schwach saure Eigenschaften.

6. Durch Aldolkondensation können die höheren Zuckerarten aus den niedrigeren entstehen. So treten Glycolaldehyd und Dioxyaceton zu einer Pentose (Arabinose) zusammen:

$$\underset{\text{Glycolaldehyd}}{CH_2OH.CHO} + \underset{\text{Dioxyaceton}}{CH_2OH.CO.CH_2OH} = \underset{\text{dl-Arabinoketose}}{CH_2OH(CHOH)_2CO.CH_2OH}$$

Analog entsteht aus Glycerinaldehyd und Dioxyaceton dl-Fructose. Da die Komponenten selbst durch eine gleichartige Kondensation aus Formaldehyd entstehen (S. 10), so ist die in schwach alkalischer Lösung eintretende Zuckerbildung aus Formaldehyd (O. LOEW) als eine Reihe von aufeinanderfolgenden Aldolkondensationen aufzufassen. Daß die Pflanzen in dieser Weise ihren Zucker aus Formaldehyd aufbauen, ist zwar eine recht plausible, aber noch keineswegs sichergestellte Annahme (siehe Teil III). Nicht ausgeschlossen ist andererseits, daß gelegentlich die synthetisch so wichtige

7. Blausäureaddition (KILIANI) den Aufbau der höheren einfachen Zucker in der Natur vermittelt. Nach KILIANIS Methode werden die mit Blausäure direkt gebildeten Oxynitrile oder Cyanhydrine (S. 9) zu den entsprechenden einbasischen Säuren verseift, deren Lactone (S. 13) hierauf mit Natriumamalgam zu Zuckern reduziert werden können:

$$\underset{\text{l-Arabinose}}{CH_2OH(CHOH)_3CHO} \longrightarrow \underset{\text{l-Gluconsäurenitril}}{CH_2OH(CHOH)_4CN}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{l-Gluconsäure}}{CH_2OH(CHOH)_4CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{l-Glucose}}{CH_2OH(CHOH)_4CHO}$$

8. Umgekehrt können niedrigere Zucker aus höheren nach WOHLs Verfahren gewonnen werden: Die Oxime werden durch Wasser entziehende Mittel (Acetanhydrid) in Nitrile übergeführt, welche in ammoniakalischer Silberlösung Blausäure abspalten. In der Pflanzenzelle tritt diese Reaktionsfolge kaum ein. Dagegen kann daselbst ein entsprechender Abbau wohl durch den folgenden Prozeß geschehen.

9. Die ersten Oxydationsprodukte der Zucker, die einbasischen Säuren, gehen in die nächst niedrigere Zuckerart über, wenn Ferriacetat im Sonnenlicht oder zusammen mit Wasserstoffsuperoxyd auf ihre Calciumsalze einwirkt (RUFF):

$$\begin{array}{ccccc}
COH & & CO_2H & & \\
HCOH & & HCOH & & CHO \\
HOCH & \longrightarrow & HOCH & \longrightarrow & HOCH \\
HCOH & & HCOH & & HCOH \\
HCOH & & HCOH & & HCOH \\
CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH \\
\text{d-Glucose} & & \text{d-Gluconsäure} & & \text{d-Arabinose}
\end{array}$$

10. In schwach alkalischer Lösung gehen verschiedene Zuckerarten durch intramolekulare Umlagerung ineinander über. LOBRY DE BRUYN und VAN EKENSTEIN haben dies für die isomeren Hexosen Glucose, Mannose und Fructose gezeigt, welche sich miteinander und auch mit anderen Formen ins Gleichgewicht setzen.

11. Auch ist die Überführung von Hexosen in die isomeren Formen gelungen unter Vermittelung der Lactone, welche im Gegensatz zu den gewöhnlichen Carbonsäuren der Reduktion zugänglich sind.

Isomerie und physikalische Eigenschaften. Die Zuckerarten enthalten gewöhnlich mehrere „asymmetrische Kohlenstoffatome" (in den nachstehenden Strukturformeln mit $\times$ bezeichnet). Nach VAN 'T HOFF muß eine Substanz, welche *n* solche Kohlenstoffatome enthält, in 2^n stereoisomeren Formen auftreten, welche halb so viele optische Paare bilden. Jedes Paar besteht aus zwei Spiegelbildern, von denen das eine rechts-, das andere ebenso stark linksdrehend ist. Im II. Teil dieses Buches soll diese biologisch so wichtige Isomerie näher behandelt werden. Nach E. FISCHER werden die optischen Antipoden in der Zuckergruppe mit d- und l- bezeichnet (von *dexter* und *laevus* abgeleitet), nicht auf Grund ihres eigenen Drehungsvermögens, sondern in Rücksicht auf den genetischen Zusammenhang mit d- und l-Mannose. Die gewöhnliche Arabinose z. B. ist rechtsdrehend, wird aber als l-Arabinose bezeichnet wegen ihres Zusammenhanges mit l-Glucose (siehe Reaktion 7) und damit mit l-Mannose.

Gerade in der Zuckergruppe hat sich VAN 'T HOFFS Lehre auf das glänzendste bestätigt. Die Aldohexosen enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome und müssen in $2^4 = 16$ Formen vorkommen; von diesen sind 12 bekannt, und unzweifelhaft lassen sich auch die 4 übrigen noch darstellen. Für alle diese Isomeren hat EMIL FISCHER die unten projizierten sterischen Formeln aufgestellt.

Jeder dieser Körper ist optisch-aktiv, d. h. er hat die Fähigkeit, in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes zu drehen. Die Größe dieses Drehungsvermögens ist für jede Form charakteristisch und wenigstens innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen konstant; sie gestattet die Identifizierung und quantitative Bestimmung vieler Zuckerarten. Über die Berechnung der „spezifischen Drehung" siehe Teil II, Kap. IX.

Die Erscheinung, daß sich das Drehungsvermögen frisch dargestellter Zuckerlösungen von einem bestimmten Anfangswert bis zu einem bestimmten Endwert ändert (Multirotation), beruht vermutlich auf einem chemischen Vorgang (Hydratation oder inneren Umlagerung) im Molekül, vgl. Glucose, S. 45.

Die optisch-inaktiven Zuckerarten, welche aus gleichen Teilen der beiden entgegengesetzten optisch-aktiven Komponenten bestehen, die „racemischen" Formen, werden, ebenfalls nach E. FISCHER, mit dl- bezeichnet. Die natürlichen Zuckerarten sind übrigens, im Gegensatz zu den künstlich dargestellten, fast alle optisch-aktiv.

CH_2OH	CHO	CO_2H	CO_2H
$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$
$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CO_2H
Dulcit (inaktiv[1])	d-Galactose	d-Galactonsäure	Schleimsäure (inaktiv[1])

Pentosen.

CH_2OH	CHO	CO_2H	CO_2H	CHO
$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$H \times OH$
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CO_2H	$CHOH.CH_3$
l-Arabit	l-Arabinose	l-Arabonsäure	l-Trioxyglutarsäure	Rhamnose

CH_2OH	CHO	CO_2H	CO_2H
$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$
$HOCH$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HOCH$
$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$	$H \times OH$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CO_2H
Xylit (inaktiv)	l-Xylose	l-Xylonsäure	Trioxyglutarsäure (inaktiv)

CH_2OH	CHO	CO_2H	CO_2H
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$
$HOCH$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HOCH$
$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$	$HO \times H$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CO_2H
Adonit	l-Ribose	l-Ribonsäure	Trioxyglutarsäure (inaktiv)

Einfache Zuckerarten mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen sind bis jetzt in der Natur nicht gefunden worden, obwohl man höhere Glycite angetroffen hat (S. 8).

Disaccharide oder Biosen.

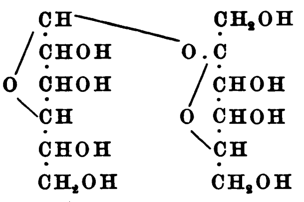
Die hierher gehörigen Zuckerarten denkt man sich entstanden durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Hexosemolekülen; ihre Zu-

[1]) Wegen der symmetrischen Struktur des Moleküls.

sammensetzung ist $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sie kristallisieren gut und sind in Wasser oft sehr leicht, in Alkohol beinahe unlöslich. Einige dieser Stoffe, besonders Saccharose oder Rohrzucker, sind allgemeine Pflanzenprodukte, andere, wie Lactose oder Milchzucker, sind von der größten Bedeutung für den Stoffwechsel im Tierkörper, fehlen aber vollständig in den Pflanzen. Im Gegensatz zu den Monosacchariden zeigt der Rohrzucker bereits ausgeprägt den Charakter als Reservestoff und diffundiert nicht unverändert durch die Hautschicht des Protoplasmas; erst nach der hydrolytischen Spaltung der Moleküle wird eine Wanderung in andere Pflanzenteile möglich. Die Hydrolyse der Disaccharide kann entweder durch Säuren katalysiert werden oder durch Enzyme, z. B. diejenige des Rohrzuckers durch Invertase, die des Malzzuckers durch Maltase usw. Nachdem die Hydrolyse stattgefunden hat, rufen die Zymasen Gärung hervor. Direkt sind die Disaccharide vermutlich nie vergärbar.

Andererseits ist es gelungen, Biosen zu synthetisieren. Isomaltose entsteht durch Einwirkung konz. Salzsäure auf 25proz. Traubenzuckerlösung (E. Fischer, Chem. Ber. 23, 3687). Noch interessanter in biologischer Hinsicht ist die Synthese der Isomaltose, welche Croft Hill (1898) mit Hilfe pflanzlicher spaltender Enzyme, nämlich Hefemaltase und Takadiastase (aus *Aspergillus Oryzae*), ausgeführt hat (J. Chem. Soc. 73; Chem. Ber. 34, 600 u. 1380). Analog sind E. Fischer und Armstrong, ausgehend von d-Glucose und d-Galactose, zur Isolactose gelangt, und zwar mit Hilfe von Kefirlactase (Chem. Ber. 35, 3144). Identisch sind indessen diese künstlich gewonnenen Disaccharide mit den entsprechenden natürlichen Zuckerarten nicht. Isomaltose soll unter den Spaltungsprodukten der Stärke vorkommen, jedoch bedarf diese Angabe noch weiterer Bestätigung.

Die Disaccharide sind optisch-aktiv. Einige haben den Aldehydcharakter beibehalten: sie reduzieren, bilden Osazone usw.; bei anderen sind diese Eigenschaften verloren gegangen, woraus man schließt, daß ihre Aldehyd- oder Ketongruppe sich an der Anhydridbildung beteiligt hat und als solche nicht mehr existiert. Aus diesen Eigenschaften, sowie aus der Art der Oxydationsprodukte und dem Verhalten gegenüber Enzymen (analog mit dem der Methylglucoside, Teil II, Kap. IX) hat Fischer wahrscheinliche Konstitutionsformeln für Rohr- und Milchzucker abgeleitet. Der Bau der übrigen Disaccharide ist unbekannt.



Saccharose, Rohrzucker, das Anhydrid aus 1 Mol. d-Glucose und 1 Mol. d-Fructose, kommt, meist in geringerer Menge, gemeinschaftlich mit seinen Hydrolyseprodukten in fast allen Pflanzen vor. In größerer Menge trifft man Rohrzucker als Reservenahrung in Wurzeln (*Beta vulgaris*; Möhre); in der Rinde und dem Mark der Stämme (*Saccharum officinarum*, *Andropogon arundinaceus v. saccharatus*); im Cambialsaft des Zuckerahorns (*Acer saccharinum*); im Zwiebelsaft usw. Der Zucker-

gehalt des Rübensaftes beträgt 10 bis 15 Proz., ausnahmsweise bis 19 Proz. Stark süß schmeckende, monokline Prismen, F. 160°. Bei höherer Temperatur entweicht Wasser und es entstehen braun gefärbte, amorphe Körper (Karamel, Zuckercouleur). Rohrzucker ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = + 66,5^0$, geht aber bei der Hydrolyse in eine linksdrehende Mischung von Trauben- und Fruchtzucker über, die als Invertzucker bezeichnet wird (vgl. S. 48). FEHLINGS Lösung wird erst nach eingetretener Inversion, also nicht von der Saccharose selbst, reduziert. Liefert kein Osazon. Mit Basen entstehen Salze, Saccharate, von denen das Strontiumsaccharat analytische Bedeutung hat. Bei der Oxydation wird das Molekül zuerst in Gluconsäure und Fructose zerlegt.

Rohrzucker kann auf polarimetrischem Wege bestimmt werden; oder man invertiert mit verdünnten Säuren vollständig und oxydiert dann mit FEHLINGS Lösung. Kleine Quantitäten Rohrzucker werden nach folgender, von SCHULZE angegebener Methode (Chem. Ber. 21 und H. 52) nachgewiesen: Das getrocknete Material wird durch 90 bis 92 proz. siedenden Alkohol, oder in Anwesenheit anderer Saccharide vorteilhaft bei 50 bis 60° mit absolutem Alkohol extrahiert, der Auszug wird mit warmer, gesättigter Strontianlösung gefällt und das ev. gebildete Strontiumbisaccharat mit CO_2 zersetzt. Das Filtrat vom Strontiumcarbonat wird zur Kristallisation eingedunstet.

Cellose oder Cellobiose (SKRAUP und KÖNIG, Chem. Ber. 34). Das Octoacetat dieser Zuckerart, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$, entsteht bei der Behandlung reiner Cellulose (Filtrierpapier) mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Acetat amorph aus, wird aus Alkohol umkristallisiert und mit alkoholischem Kali verseift. Die Cellose fällt dabei als kristallinisches Pulver aus. Maximales Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 33,7^0$. Schmeckt schwach süß, reduziert stärker als Maltose, geht durch Oxydation in Cellobionsäure über und liefert bei der Hydrolyse ausschließlich d-Glucose. Das Phenylosazon schmilzt bei 198°. Durch Hefe nicht vergärbar. Freie Cellose ist in Pflanzen noch nicht nachgewiesen. Sie bildet das erste Glied in der Kondensationsserie der Cellulose und verhält sich also zu ihr wie Maltose zur Stärke.

Maltose, Malzzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht bei der Hydrolyse der Stärke in keimenden Samen oder in anderen, Reservestoffe führenden Organen unter der Einwirkung von Amylasen (vgl. Teil II, Kap. VII). Dieser Zucker konnte auch tatsächlich in Pflanzen nachgewiesen werden, gewöhnlich unterliegt er jedoch sofort weiterer Spaltung (durch Maltase), und zwar in 2 Mol. Glucose. Andererseits bildet sich Maltose als Endprodukt, wenn die Stärke durch Malzinfusion, welche keine Maltase enthält, verzuckert wird. Harte, weiße Kristalle, ähneln denjenigen des Traubenzuckers und sind weniger süß als Rohrzucker. Stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{20} = + 138,3^0$; kleiner Temperaturkoeffizient; starke Multirotation). Wird leicht vergoren, wobei die Maltase der Hefe zuerst die Hydrolyse zu Glucose bewirkt. Reduziert FEHLINGS Lösung direkt, $^2/_3$ so stark wie d-Glucose, und liefert ein bei 206° schmelzendes

Osazon. Bei der Oxydation entsteht Maltobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$. Maltose muß also eine Aldehydgruppe unverändert enthalten.

Isomaltose, das von E. FISCHER synthetisch erhaltene Reversionsprodukt des Traubenzuckers (siehe S. 51), wird nicht vergoren. Bildet sich bei der Einwirkung von Maltase auf konzentrierte Traubenzuckerlösungen (EMMERLING). Ein hiermit identisches Produkt soll sich bei der Hydrolyse der Stärke bilden.

Trehalose, Mycose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, ist, wie Rohrzucker, ein nicht reduzierendes Disaccharid, welches weder ein Osazon, noch ein Oxydationsprodukt mit unveränderter Kohlenstoffkette liefert und somit keine freie Aldehydgruppe enthält. Bei der Hydrolyse entstehen 2 Mol. Glucose. Besonders verbreitet in jungen Pilzen (im Mutterkorn, in zahlreichen Hutpilzen, wo es später in Mannit übergeht, usw.). Zuerst gefunden in Trehalamanna, einem durch Insektenstich hervorgerufenen Sekret des Stengels und der Infloreszenzachse von ostpersischen *Echinops*-Arten.

Lactose oder Milchzucker ist in Pflanzen nicht nachgewiesen.

Gentiobiose, Melibiose und **Turanose** sind Disaccharide, welche durch hydrolytische Spaltung der Trisaccharide Gentianose, Raffinose bzw. Melicitose (s. unten) erhalten wurden. Melibiose ist vermutlich identisch mit E. FISCHERS Galactosidoglucose (Chem. Ber. 35, 3146).

Polysaccharide oder Polyosen.

Raffinose, Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Wird aus der Rübenzuckermelasse gewonnen, findet sich schon fertig gebildet in Rüben (HERZFELD), außerdem z. B. in Eucalyptusmanna, in Baumwollsamen, in Gerstensamen, in *Taxus baccata*. Leicht löslich in Methylalkohol, wodurch die Trennung von Rohrzucker ermöglicht wird. Besitzt keinen süßen Geschmack und enthält keine Aldehydgruppe. ($[\alpha]_D^{20} = +104,5^0$.) Wird durch Hefeinvertase in Fructose und Melibiose gespalten; letzteres Disaccharid zerfällt beim Kochen mit Säuren in 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Galactose. Andererseits ist es neuerdings NEUBERG gelungen, Raffinose in d-Galactose und Saccharose zu spalten (Biochem. Zentralbl. 3).

Gentianose findet sich im Rhizom von *Gentiana lutea* und wird durch Hefeinvertase in 1 Mol. Fruchtzucker und 1 Mol. Gentiobiose zerlegt. Letzteres Disaccharid wird von Hefeinvertase nicht angegriffen, kann aber durch ein *Aspergillus*-Enzym oder durch Emulsin in 2 Mol. Traubenzucker hydrolysiert werden.

Melicitose bildet einen Bestandteil des Lärchenmannas, des Honigtaus von der Linde und des Mannas von *Alhagi camelorum*, woraus dieser Zucker sich am besten darstellen läßt. Rechtsdrehend, nicht reduzierend. Säuren spalten Melicitose zuerst in 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Turanose, ein Disaccharid, welches 1 Mol. Traubenzucker und 1 Mol. Fructose liefert (TANRET, C. r. 142).

Manninotriose ist nachgewiesen im Manna von *Fraxinus ornus*. Reduzierend, rechtsdrehend; nur geringe Gärung. Da dieses Trisaccharid noch

eine Aldehydgruppe enthält, läßt es sich zu Manninotrionsäure oxydieren. Bei der Hydrolyse entstehen 1 Mol. d-Glucose und 2 Mol. Galactose.

Rhamninose, ein im Glucosid Xanthorhamnin enthaltenes Trisaccharid, liefert bei der Hydrolyse 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galactose. Linksdrehend, reduzierend, gibt bei der Oxydation Rhamninotrionsäure. Gärt nicht.

Stachyose oder **Manneotetrose** wurde zuerst in den Knollen von *Stachys tuberifera* und später im Eschenmanna gefunden. Wird zu Fructose und Manninotriose (s. oben) hydrolysiert. Kristallinisch, rechtsdrehend.

Lupeose, in den Samen von *Lupinus luteus*, ist ein Tetra- oder Hexasaccharid, das bei der Hydrolyse unter anderem Fructose und Galactose liefert.

Analytische Methoden. Einfache Zuckerarten und solche Saccharide, welche eine freie Aldehyd- oder Ketongruppe enthalten, lassen sich am leichtesten durch ihr Reduktionsvermögen vielen anorganischen und organischen Reagenzien gegenüber nachweisen. Am meisten wird FEHLINGs Lösung sowohl bei qualitativen als quantitativen Untersuchungen angewandt. Durch Aldehyd- und Ketonzucker werden ferner reduziert: alkalische Wismutlösung (man löst 4 g Seignettesalz in 100 ccm 10proz. Natronlauge und digeriert mit 2 g Wismutnitrat), alkalische Quecksilberlösung, Silber- und Goldsalze u. a. Unter den organischen Reagenzien sei die o-Nitrophenylpropiolsäure erwähnt, welche mit wenig Zucker und Soda beim Kochen Indigo, mit überschüssigem Zucker Indigweiß liefert, ferner Safranin, das beim Kochen entfärbt wird. Von besonderer Bedeutung für den Nachweis der Zuckerkomponenten in komplizierteren Stoffen, z. B. Eiweiß, ist die Reaktion von MOLISCH: Man versetzt die zuckerhaltige Lösung mit 1 Tropfen 10proz. alkoholischer α-Naphtollösung; auf Zusatz von 1 ccm konzentrierter H_2SO_4 färbt sich die Grenzfläche und dann die Lösung rotviolett.

Durch die Osazonprobe, Erwärmen mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat, kann Traubenzucker noch in 0,03 proz. Lösung entdeckt werden. Auch zu quantitativer Zuckerbestimmung ist die Osazonbildung verwendet worden, jedoch sind hierbei besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, da die Reaktion unvollständig ist (MAQUENNE, C. r. **112**; vgl. auch Chem. Ber. **37**, 3854).

Die beste und gebräuchlichste Bestimmungsmethode besteht in der Ausfällung von Cu_2O aus FEHLINGs Lösung, z. B. nach folgender Vorschrift (BROWN, MORRIS, MILLAR): Die Probe wird im Überschuß mit einer neu bereiteten Lösung versetzt, welche 34,6 g $CuSO_4 + 5H_2O$, 173 g Seignettesalz und 65 g NaOH im Liter enthält; man verdünnt mit Wasser bis zum doppelten Volumen der zugesetzten Reagenzlösung, erwärmt 12 bis 15 Min. im kochenden Wasserbade, filtriert rasch durch einen GOOCH-Tiegel, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther, trocknet bei 120° und wägt das Kupferoxydul direkt (s. auch Chem. Ber. **38**, 2170). Nach einer von G. BERTRAND gegebenen Vorschrift (Bull. Soc. Chim. **35**, 1285 [1896]) digeriert man die Cu_2O-Fällung mit schwefelsaurer Ferrisulfatlösung und titriert das gebildete Ferrosulfat mit $KMnO_4$. Das Verhältnis zwischen der Zuckermenge und dem ausgefällten Cu_2O variiert mit der Natur und Verdünnung des Zuckers und muß empirisch festgestellt werden. Diesbezügliche Reduktionstabellen

für Trauben- und Malzzucker finden sich in den analytischen Handbüchern, z. B. von FRESENIUS, für andere Zucker bei BERTRAND a. a. O.

Diphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin und β-Naphtylhydrazin liefern wohlkristallisierende Hydrazone (VAN EKENSTEIN und LOBRY DE BRUYN, Chem. Ber. 35).

Ein spezifisches Reagens auf Ketosen hat NEUBERG im α-Methylphenylhydrazin, $C_6H_5(CH_3):N.NH_2$, gefunden, welches nur mit Ketosen leicht und schnell Osazone bildet (Chem. Ber. 35). Die Anwendbarkeit dieser Probe wird dadurch nicht vermindert, daß OFNER auch mit Aldosen Methylphenylosazone erhalten hat; dazu war nämlich eine so lange dauernde Einwirkung erforderlich, daß eine Verwechselung wohl ausgeschlossen ist; vermutlich findet in diesem Falle zuerst eine Umlagerung zu Ketosen statt. Eine andere allgemeine Ketosenreaktion ist die Rotfärbung mit Resorcin und Salzsäure.

Furol-, Methylfurol- und Lävulinsäurebildung, welche die Pentosen, bzw. Methylpentosen und Hexosen auszeichnen, sind bereits früher erwähnt worden.

Eine biologische Prüfungsmethode auf Saccharose und Glucoside durch Nachweis der nach Zusatz von Invertase bzw. Emulsin ev. entstehenden Spaltprodukte hat BOURQUELOT vorgeschlagen.

Spezielle Analysenmethoden findet man bei den einzelnen Zuckerarten.

Literatur: E. O. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., 1904 u. B. TOLLENS, Kurzes Handbuch der Kohlehydrate, 2. Aufl., 1898.

B. Die Stärkegruppe.

Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x.H_2O$, ist die verbreitetste Form, in welcher die Pflanzen ihre Kohlehydrate als Reservestoffe aufspeichern, und ist deshalb von der größten Bedeutung sowohl direkt für die weitere Entwickelung ruhender Organe, wie auch indirekt als Kraftquelle für andere Organismen. Die Stärke wird beinahe überall da aufgespeichert, wo eine reichliche Anhäufung von Zucker stattfindet, und wird mit Hilfe von Amylasen (Diastasen) wieder in Lösung gebracht, wenn die Saftmenge zunimmt und die Pflanze ihr gespartes Material zum Wachstum braucht. In den Pflanzenzellen liegt die Stärke eingebettet in Form mikroskopischer, oft kugelförmiger bis ellipsoidischer, zuweilen langgestreckter Körner mit mehr oder weniger deutlich hervortretender, konzentrischer Schichtung. Rein geschlämmt bildet sie ein weißes, weiches, in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln unlösliches, hygroskopisches Pulver. Samenstärke enthält etwa 15 Proz. Wasser, Kartoffelstärke gewöhnlich 20 Proz., kann aber in der Kälte bis zu 40 Proz. aufnehmen. Die starke Quellung in heißem Wasser ist bekanntlich für natürliche Stärke charakteristisch; die Körner werden dabei zerstört und gehen in einen Kleister von vielmal größerem Volumen über. Dabei wird der innere, wasserhaltigere Kern zuerst aufgelöst, hierauf springt die Außenschicht, und der gallertartige Kleister dringt heraus. Ein anderes allgemeines Kennzeichen der Stärke besteht in der Blaufärbung mit Jod in der Kälte. Die Färbung verschwindet beim Erwärmen, kehrt aber bei der Abkühlung

zurück; sie soll auf der Bildung einer festen Lösung von Jod in Stärke beruhen (F. W. KÜSTER).

Bezüglich Bau und Bildung der Körner soll hier nur hervorgehoben werden, daß sie stets direkte Absonderungsprodukte des Protoplasmas sind und während ihrer ganzen Entwickelung von besonderen Amyloplasten sackartig umschlossen bleiben. Die Synthese der Stärke durch Kondensation des Zuckers wird also durch das Protoplasma vermittelt, und tritt ohne Mitwirkung desselben nicht ein. Der Zuwachs der Körner geschieht, wie nunmehr allgemein angenommen wird, analog demjenigen der Kristalle durch Apposition von neuen Partikeln zu den vorher befindlichen, nicht, wie NÄGELI glaubte, durch Intussuszeption; die Stärke zeigt nämlich, trotz Abwesenheit deutlicher Kristallstruktur, dieselben physikalischen Eigenschaften wie kristallinische Sphärite: im polarisierten Lichte tritt ein schwarzes, orthogonales Kreuz in dem weißen Korn hervor, und die Spaltbarkeit ist am größten in radialer Richtung; zuweilen tritt die radiale Schichtung sogar direkt hervor. Allerdings hat man diese Erscheinungen auch unter Annahme von reiner Kolloidnatur der Körner erklären wollen. N. GAIDUKOV (Bot. Ber. 24, 581) hat neuerdings durch ultramikroskopische Untersuchungen die Struktur des Stärkekorns näher zu erforschen versucht. Er konstatierte, daß die Körner aus konzentrischen und exzentrischen Reihen von Micellen (nach NÄGELIS Terminologie) bestehen. In der Körnerrinde (den äußersten Schichten) sind die Micellarverbände am deutlichsten, während der Kern optisch leer ist. Von welcher Größenordnung diese Micellen sind im Verhältnis zu den Molekülen, läßt sich noch nicht angeben.

Vorkommen. In den Speicherungsgeweben der Samen ist die Stärke zwar kein so allgemein verbreiteter Reservestoff wie das Fett, wird aber immerhin sehr oft angetroffen. Man berechnet, daß rund $^1/_{10}$ von allen Samenpflanzen stärkehaltige Samen besitzen. Die Verteilung in verschiedenen Pflanzengruppen ist jedoch sehr ungleich. Bei Monocotylen und Gymnospermen kommt die Stärke am häufigsten vor (etwa in der Hälfte aller Gattungen), bei den Choripetalen bereits weniger, und ist bei den Sympetalen ziemlich selten (Stärke führende Samen besitzen die Plumbagaceen, *Acanthus*, *Avicennia*, *Aegiceras*). In Speicherungsgeweben ist der Stärkegehalt in der Regel hoch, 60 bis 70 Proz., nicht selten sogar 80 Proz. des Trockengewichtes. Gewisse Teile des Maiskornes enthalten bis 93 Proz. Stärke. In unterirdischen Reservestoffbehältern ist die Stärke äußerst verbreitet und kommt auch hier in reichlichen Mengen vor, z. B. in Kartoffeln bis zu 62 Proz. des Trockengewichtes. Im Parenchym des Holzes wird die Stärke ebenfalls aufgespeichert und kann hier bis zu 20 bis 25 Proz. vom Trockengewicht des Holzstammes ausmachen (*Castanea*). In den Blättern wechselt der von der Assimilation direkt abhängige Stärkegehalt mit den Tages- und Jahreszeiten, wie durch die klassischen Arbeiten von J. SACHS (1884) festgestellt wurde. Bei diesen hat die

SACHSsche Jodprobe wesentliche Dienste geleistet (s. unten). Stärke findet sich ferner in Pollenkörnern und in grünen Algen. Die Florideen enthalten eine besondere Stärkevarietät. Dagegen wurde bei den Pilzen Stärke überhaupt nicht gefunden.

Extraktion und Analyse. Um Stärke aus Wurzeln, Knollen, Samen u. dgl. zu gewinnen, wird das Material fein verrieben und geschlämmt oder mit Wasser geknetet. Nach einiger Zeit wird dekantiert und der Bodensatz mehrmals, zuerst mit NH_3-haltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen. Quantitativ wird die Kartoffelstärke nach folgender Methode von BAUMERT und BODE bestimmt (Zeitschr. angew. Chem. **13**, 1074): 3 g lufttrockene, gemahlene Kartoffel werden mit 50 ccm Wasser digeriert, dann nochmals mit 50 ccm Wasser versetzt und während $3^1/_2$ Stunden unter Erhitzen einem Druck von 3 Atm. ausgesetzt. Man verdünnt, kocht auf, versetzt mit Natron, fällt mit Alkohol und filtriert durch Asbest. Der Niederschlag wird in HCl gelöst, mit Alkohol gefällt, aufs neue filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Zum qualitativen Nachweis der Stärke, sowohl der natürlichen Körner, als auch von löslicher Stärke und Kleister, verwendet man eine Lösung von Jod in Alkohol (Jodtinktur) oder in Jodkalium. Die Probe gelingt nur in Gegenwart von etwas HJ, welcher sich stets in diesen Reagenzien findet; die Reaktion wird gestört durch Stoffe, welche Jod chemisch angreifen, wie Alkalien, Natriumthiosulfat, SO_2 u. a., ferner durch mehrere organische Substanzen, wie Chloroform, Phenole, Eiweißkörper. In Form der SACHSschen Jodprobe ist die Methode makroskopisch anwendbar, um das Vorkommen sowie die Lokalisation der Stärke in unbeschädigten Organen, besonders Blättern, zu zeigen. Das Blatt wird zuerst durch 10 Minuten langes Kochen mit Wasser getötet, dann mit warmem 96 proz. Alkohol entfärbt und einige Stunden in Jodjodkaliumlösung gelegt. Ist keine Stärke vorhanden, färbt sich das Blatt nur gelblich, wenig Stärke ruft Dunkelfärbung hervor, in Gegenwart größerer Stärkemengen wird das Blatt tiefschwarz und schließlich metallglänzend. In chemischer Hinsicht ist die Jodreaktion eine Probe auf Amylose (s. unten). Die Jodfärbung läßt sich nach LAGERHEIM (Zeitschr. f. Mikr. **14**) fixieren, indem die blau gefärbten Stärkekörner zunächst mit Silbernitrat behandelt und dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, worauf das erzeugte Jodsilber mit einem Hydrochinonentwickler behandelt wird. Die Körner sind nunmehr braun gefärbt.

Chemische Natur der Stärke. Inwieweit die konzentrische Schichtung der Stärkekörner auf wechselndem Wassergehalt oder auf chemischen Verschiedenheiten beruht, ist noch kaum bekannt. Sicher ist aber, daß das Kornmaterial chemisch nicht homogen ist, und vermutlich bestehen außerdem spezifische Unterschiede zwischen den aus verschiedenen Pflanzen stammenden Stärkearten, welche sich bereits durch ungleichartige Jodreaktionen zu erkennen geben können.

Alle die älteren, ungemein zahlreichen Untersuchungen über die Stärke und ihre Spaltprodukte können wir hier um so eher übergehen, als dieselben nicht an chemisch homogenem, gut definiertem Material ausgeführt worden sind und deswegen nur unsichere, sich oft widersprechende Resultate liefern konnten. Aus dem gleichen Grunde sind die voneinander höchst abweichenden Angaben über die Größe des Stärkemoleküls von wenig Wert. Neuerdings hat SKRAUP (Monatsh. **26** [1905]) versucht, die mit der Hydro-

lyse analoge Acetolyse (Behandlung mit Essigsäureanhydrid und HCl in der Kälte) zu Molekulargewichtsbestimmungen der Stärke und Dextrine zu verwerten. Nach dieser Methode soll Erythrodextrin ein Molekulargewicht von etwa 1700 bis 2000 besitzen und wäre also kein Gemenge des stärkeähnlichen Amylodextrines, das von Jod blau gefärbt wird, und des Achroodextrines, das mit Jod keine Färbung gibt. Die Natur der Dextrine ist jedoch bei weitem noch nicht klargestellt (vgl. S. 61). Bei der Hydrolyse nativer Stärke bilden sich, je nach der Natur des spaltenden Agens, verschiedene Produkte. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man zuerst „lösliche Stärke" (s. unten), hierauf Dextrin und Traubenzucker; verdünnte Salpetersäure bei 110° liefert Dextrine; Malzdiastase erzeugt Dextrine und Malzzucker. In Alkalien, wie auch in vielen konzentrierten Salzlösungen schwillt die Stärke an; mit verdünnten (2 proz.) Alkalien entsteht lösliche Stärke. Diese wird sonst nach LINTNERS Methode (J. pr. Chem. 34 [1886]) dargestellt, indem Kartoffelstärke mit 7,5 proz. Salzsäure während drei Tagen bei 40° (oder sieben Tagen bei gewöhnlicher Temperatur) digeriert wird. Die Säure wird durch Waschen entfernt und das Präparat getrocknet. Beim Kochen mit Wasser liefert dasselbe keinen Kleister, sondern fast klare, filtrierbare Lösungen, welche indessen, wenn sie konzentriert sind, in der Kälte erstarren. Wird von Jod blau gefärbt.

Einen bedeutenden Fortschritt in der Chemie der Stärke brachten MAQUENNES neuere Arbeiten (Bull. soc. chim. 1906). Zunächst hebt dieser Forscher den wesentlichen Unterschied zwischen Stärke und Cellulose hervor. Beide sind zwar Traubenzuckerkomplexe; während aber die Hydrolyse der Stärke über die Maltose geht, ist das Zwischenprodukt der Cellulose ein mit Maltose isomeres Disaccharid, Cellose (S. 52). Die Art der Kondensation muß somit durchgehend ungleich sein. Schon früher wußte man, daß die Stärke wenigstens zwei verschiedene Stoffe enthielt, einen in Wasser löslichen Bestandteil: NÄGELIS Stärkegranulose = A. MEYERS β-Amylose = „lösliche Stärke", und einen unlöslichen Bestandteil: NÄGELIS Stärkecellulose = A. MEYERS α-Amylose. Während man aber früher der Meinung war, daß die Stärkecellulose, welche nach der Verreibung der Körner mit Wasser oder nach deren Behandlung mit Malzinfusion ungelöst bleibt, nur einige Prozent der Kornsubstanz ausmacht, ist MAQUENNE zum entgegengesetzten Resultat gekommen. Er fand, daß die Hauptmasse der Kornsubstanz unter gewissen Bedingungen wieder aus dem Kleister abgeschieden wird, und zwar in Form von anfangs lockeren, mit der Zeit immer fester und undurchsichtiger werdenden Körnern, deren Eigenschaften vollkommen mit denen der sogenannten Stärkecellulose (Amylocellulose) übereinstimmen. Also muß ein großer Teil dieses an sich in Wasser unlöslichen Stoffes durch die Gegenwart anderer, verwandter Stoffe des Stärkekorns in Lösung gehen können. Die erwähnte Kornbildung aus Kleister wird von MAQUENNE „Retrogradation" genannt; sie wird in hohem Grade beschleunigt durch ein in Grünmalz und anderen grünen Pflanzen vorkommendes Enzym, die Amylokoagulase (WOLFF und FERNBACH, Compt. rend. 137 und 138). Die durch Retrogradation gebildeten Körner, welche MAQUENNE als „künstliche Stärke" bezeichnet,

werden durch Malzdiastase nur wenig angegriffen, und, wenn durch Malzdiastase eine kleinere Menge löslicher Beimischungen entfernt worden sind, werden sie durch Jod nicht gefärbt. Dagegen werden Lösungen, welche sich mit Jod bläuen, teils durch Einwirkung von Kali und darauf folgende Neutralisation erhalten, teils durch Einwirkung von Wasser bei 150° (noch bei 120° greift das Wasser nur wenig an). Verdünnte H_2SO_4 hydrolysiert langsam zu Traubenzucker.

Da es sich ferner gezeigt hat, daß bei wiederholter Retrogradation solcher „künstlicher Stärke" (= gereinigter Amylocellulose) nie weniger lösliche Produkte entstehen als die ursprünglichen, sondern daß im Gegenteil stets ein Teil zu niedrigeren Molekülen abgebaut wird, so kann die Menge der künstlichen Stärke nie den Gehalt der nativen Körner an Stärkecellulose erreichen, und diese muß somit, angesichts der reichlichen Ausbeuten von MAQUENNE, ein Hauptbestandteil, nicht nur eine Verunreinigung der Stärke sein. MAQUENNE nennt deshalb die Stärkecellulose Amylose, und seine Amylose ist also identisch mit NÄGELIS, BROWNS und HÉRONS Stärkecellulose und mit A. MEYERS α-Amylose. Vergleicht man künstliche Stärke mit älteren Präparaten, so kommt sie der löslichen Stärke am nächsten, ist aber ein viel reineres, schwerer lösliches und höher kondensiertes Präparat.

Amylose liefert nie Kleister; die natürliche Stärke muß somit eine andere Komponente enthalten, welche die Eigenschaft besitzt, mit Wasser zu quellen, ohne sich darin zu lösen. Dieses sogenannte Amylopectin hat sich indessen nicht isolieren lassen, da es mechanisch aus dem Kleister nicht abgeschieden werden kann und durch chemische Mittel zuerst hydrolysiert wird.

Auch MAQUENNES Untersuchungen über die Verzuckerung der Stärke durch die Enzyme des Malzes waren in hohem Grade geeignet, weitere Aufklärungen über die chemische Natur der Rohstärke zu bringen, und haben zur Richtigstellung älterer Ansichten wesentlich beigetragen. O'SULLIVAN, BROWN und MORRIS hatten durch Malzinfusion nie mehr als 80 Proz. der Rohstärke in Maltose überführen können, der Rest bestand in Dextrinen, welche von den Enzymen des Malzauszuges nicht angegriffen wurden. MAQUENNE ist der erste, welcher natürliche Stärke vollständig verzuckern und damit beweisen konnte, daß dieselbe ausschließlich aus Maltosanen besteht. Die ungleichen Resultate erklären sich folgendermaßen: Eine frisch bereitete Malzinfusion spaltet nur Amylose zu Malzzucker. Verwahrt man dagegen einen Malzauszug eine Woche oder noch längere Zeit antiseptisch (mit Toluol) oder kurze Zeit mit einer Mineralsäure bis zu $^2/_5$ der ursprünglichen Alkalinität, so bildet derselbe neue Enzyme, welche auch das Amylopectin verzuckern. Mit einem eine Woche alten Malzextrakt erhielt MAQUENNE somit in 24 Stunden 103,4 Tle. Maltose aus 100 Tln. verkleisterter Rohstärke. Da der Malzextrakt ständiger Veränderung unterliegt, so hört natürlich auch, wenn er frisch bereitet ist, die Verzuckerung nicht nach Bildung von 80 Proz. Maltose auf, aber

wegen der viel geringeren Geschwindigkeit, mit welcher die Verzuckerung oberhalb dieser Grenze weitergeht, ist sie früher übersehen worden.

Künstliche Stärke wird im gleichmäßigen Verlauf vollständig verzuckert, Dextrine bilden sich dabei nicht. Die Unterschiede im Reaktionsgange ergeben sich aus folgendem Vergleich zwischen den in gleichen Zeiten gebildeten Maltosemengen (in Prozenten des Ausgangsmaterials):

Nach	5 Min.	30 Min.	1680 Min.
a) Kleister aus nativer Stärke	66,7 Proz.	76,9 Proz.	91 Proz.
b) Lösung von künstlicher Stärke (Amylose)	94,4 „	99,7 „	104,2 „

Diese Verschiedenheiten müssen vom Amylopectin des Kleisters herrühren. Aus allem geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Stärkekörner aus 80 bis 85 Proz. Amylose und aus 15 bis 20 Proz. verschieden kondensierten Amylopectinen bestehen. Die Verhältnisse dürften bei Stärkepräparaten verschiedenen Ursprungs ziemlich dieselben sein.

Amylose, Hauptbestandteil der Stärkekörner (s. oben), liefert nie Kleister, löst sich vollständig in Kali, wird in Lösung durch Jod intensiv blau gefärbt und von Malzdiastase nur in Lösung angegriffen. Reine Amylose löst sich nicht in kochendem Wasser unter Atmosphärendruck, sondern mit einigermaßen erheblicher Geschwindigkeit erst bei 150°. Die im Kleister gelösten Stoffe sind in Wasser verschieden lösliche Glieder einer Kondensationsreihe, welche in Amylose gipfelt, und besonders die niedrigen Glieder sind in „löslicher Stärke“ reichlich vorhanden. Wird die Amylose durch Retrogradation aus dem Kleister entfernt, so bleiben die niedrigeren Glieder in Lösung, nur die hoch kondensierte, schwer lösliche Amylose fällt aus. Sie wird durch Malzinfusion schnell, vollständig und ohne merkbare Dextrinbildung verzuckert.

Amylopectin ist eine gallertartige, in Wasser und Alkalien unlösliche Substanz (oder Substanzmischung), welche von Jod nicht gefärbt wird. Es wird von Malzextrakt unter Bildung von Dextrinen leicht gelöst, die Verzuckerung der Dextrine zu Maltose erfolgt jedoch nicht durch die ursprünglichen Enzyme des Malzes, sondern es werden erst beim Aufbewahren oder durch Zusatz geringer Säuremengen dazu befähigte Enzyme sekundär gebildet.

Amylodextrinstärke. Wie bereits erwähnt (S. 57), geben nicht alle Stärkearten die gleiche Jodreaktion. Im *Chelidonium*-Arillus, im Arillus der Muskatnuß, in Reis- und *Andropogon*-Endospermen, in vielen Orchideenembryonen, in den Kelchblättern von *Anemone nemorosa*, in der Samenschale von *Helianthemum*, sehr oft in Siebröhren, ferner in den meisten Holoparasiten unter den Phanerogamen (*Monotropa*, *Lathraea* u. a.) trifft man Stärkekörner, welche durch Jod weinrot bis braunrot gefärbt werden. Dieselben scheinen wasserreicher und weniger hoch kondensiert zu sein als gewöhnliche Stärke, oder enthalten wenigstens mehr niedere Bestandteile; sie werden Amylodextrinstärke genannt.

Florideenstärke. In den Rotalgen findet sich ausschließlich eine Stärkevarietät, welche diesen Namen erhalten hat und im wesentlichen mit der Amylodextrinstärke der Phanerogamen übereinzustimmen scheint. Sie wird von Jod gelbbraun bis braunrot gefärbt. Äußerlich gleicht sie in hohem Grade der gewöhnlichen Stärke; ihre chemische Natur ist noch nicht untersucht.

Dextrin ist die Kollektivbezeichnung für die löslichen Zwischenprodukte zwischen Stärke und Maltose; sie entstehen bei der Hydrolyse des Amylopectins durch die Einwirkung von Amylase oder von schwachen Säuren. Dextrine werden amorph durch Alkohol und selbst aus verdünnten Lösungen durch Baryt gefällt; sie haben keinen süßen Geschmack. An eine scharfe, chemische Differenzierung der Dextrine ist noch nicht zu denken, zumal sie von einem noch unbekannten und vielleicht nicht einmal einheitlichen Stoff herstammen. Sie können deswegen in bezug auf das Molekulargewicht der Stärke zurzeit keinerlei Anhaltspunkte liefern. Zum Unterschiede von Amylose besitzen die Dextrine reduzierende Eigenschaften; bei ihrer Oxydation entsteht eine Dextrinsäure. Andererseits kann Dextrin zu einem Alkohol, Dextrit genannt, reduziert werden und besitzt somit Aldehydcharakter. Rechtsdrehend, wie der Name anzeigt. Nach ihrem Verhalten zu Jodlösung hat man die verschiedenen Dextrinfraktionen als Amylodextrin und Erythrodextrin unterschieden, welche blau bzw. rot gefärbt werden, dazu kommt Achroodextrin, das gar nicht gefärbt wird. Achroodextrin steht den Zuckerarten am nächsten, wird aber von Alkohol amorph gefällt. Die Farbenreaktionen der beiden anderen Dextrine beruhen möglicherweise auf der Gegenwart von unveränderter Amylose bzw. dem entsprechenden Bestandteil der Amylodextrinstärke.

Glycogen (Leberstärke) ist ein amorphes, farbloses, in Wasser lösliches Pulver, dessen Lösung von Jod weinrot gefärbt wird. Dieser für den Tierkörper hervorragend wichtige Reservestoff scheint im Pflanzenreich teils bei den Schizophyceen vorzukommen (HEGLER, J. wiss. Bot. **36** [1901]), teils von großer Bedeutung für die Pilze zu sein, in welchen Glycogen allgemein als Ersatz der Stärke auftritt. Es kommt als Reservestoff in den Hyphen und Plasmodien vor (bis zu 5 Proz.), aber nicht in Sporen. Ob das Glycogen der Pilze ganz identisch ist mit dem der Leber, ist noch unentschieden; jedenfalls stehen die beiden Substanzen einander sehr nahe. Am besten kennt man das Glycogen der Hefe, welches über Maltose zu d-Glucose hydrolysiert wird, mit Wasser opalisierende Lösungen gibt und ungefähr ebenso stark dreht wie Erythrodextrin ($[\alpha]_D = + 196{,}6^0$). Glycogen ist vollkommen kolloid gelöst, und das Molekulargewicht ist unbestimmbar hoch (GATIN-GRUZEWSKA).

Glycogen wird nachgewiesen durch die rotbraune Färbung, welche mit Jodlösung entsteht. Quantitativ wird es am besten durch PFLÜGERS Methode isoliert, welche sich auf die Widerstandsfähigkeit des Glycogens gegenüber konzentriertem Kali gründet. Das Material wird zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade mit dem gleichen Volumen 60proz. Kalilauge erhitzt, hierauf wird auf das doppelte Volumen verdünnt und durch Glaswolle filtriert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen 96proz. Alkohols gefällt; man wäscht mit verdünntem alkoholischen Kali, hierauf mit Alkohol,

löst in Wasser, neutralisiert und hydrolysiert mit 2,2proz. Salzsäure; nach drei Stunden ist die Zerlegung in Glucose vollständig, und diese wird wie gewöhnlich mit Kupferlösung bestimmt (S. 54).

Eine Anzahl anderer, zur Stärkegruppe gehörender Polyosen sind aus Fructose aufgebaut, ähnlich wie die bisher genannten aus Glucose. Hierher gehören folgende, noch meist ungenügend definierte Substanzen, welche als Reservenahrung für die Pflanzen von Bedeutung sind. Ihre Molekularformeln werden hier nicht angegeben, auch in den Fällen, wo man sie zu bestimmen versucht hat, denn keiner der nachstehenden Körper dürfte eine chemisch einheitliche Verbindung darstellen.

Inulin ist die Kollektivbezeichnung einer Anzahl linksdrehender Kohlehydrate, welche sich in warmem Wasser ohne Kleisterbildung leicht lösen und durch Jod nur gelb gefärbt werden. In den Zellen der Pflanzenorgane, in welchen sie vorkommen, können sie durch starken Alkohol als Sphärokristalle ausgefällt werden (charakteristisch). Die Inulinsphärite sind leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Inulin findet sich in reichlicher Menge, besonders im Herbst, in den Knollen und Wurzeln zahlreicher Kompositen aufgespeichert, z. B. *Dahlia, Inula helenium* (44 Proz.), *Helianthus tuberosus* (58 Proz.). Reduziert nicht FEHLINGS Lösung, aber ammoniakalische Silberlösung.

Lävuline (Synanthrosen) verhalten sich zu Inulin ungefähr wie die Dextrine zur Stärke, d. h. sie stellen wahrscheinlich niedrigere und leichter lösliche Glieder von demselben Kondensationstypus dar. Finden sich in den *Helianthus*-Knollen zusammen mit Inulin und bilden einen erheblichen Bestandteil in unreifen Getreidekörnern. Unreifer Roggen enthält 45 Proz. Lävuline. Ohne Geschmack und Drehungsvermögen; reduzieren nicht FEHLINGS Lösung.

Lävosin (TANRET, Compt. rend. 112) und **Apeponin** (JESSEN-HANSEN, Carlsb. Lab. Medd. 1897) sind in sowohl reifen wie unreifen Getreidekörnern gefunden worden. Diese amorphen Kohlehydrate sind linksdrehend, nur das letztere reduziert alkalische Kupferlösung.

Bei vielen Monocotylen trifft man kondensierte Fructosen. Dahin gehören:

Sinistrin, Scillin, in der Zwiebel von *Urginea scilla* und in vielen Liliaceen; z. B. bis zu 40 Proz. des Trockengewichtes im Rhizom von *Polygonatum biflorum.* Linksdrehend.

Irisin, im *Iris*-Rhizom, ferner in den Rhizomen von *Phleum* und *Phalaris* (EKSTRANDS und JOHANSONS Phleïn, Chem. Ber. 20), ist vielleicht identisch mit dem vorhergehenden. Stärker linksdrehend als Inulin, dem es bezüglich des Reduktionsvermögens gleicht. Liefert jedoch keine Sphärokristalle.

Triticin, im Rhizom von *Triticum repens,* vermutlich auch in *Dracaena australis,* spaltet Fructose bereits beim Kochen mit Wasser ab.

Graminin, in vielen Grasrhizomen (EKSTRAND und JOHANSON, Chem. Ber. 21). Linksdrehend; wird in Sphärokristallen erhalten.

---

d-Mannose und d-Galactose liefert:

Secalin, Carobin, in den Samen von *Ceratonia siliqua*, Roggen und Gerste. Bildet Gallerte. Inaktiv, nicht reduzierend (vgl. Hemicellulosen).

Lichenin, „Flechtenstärke", ist eine Zellwandsubstanz und wird deswegen in der Cellulosegruppe behandelt.

C. Pectine und Gummiarten.

Unter Pectinstoffen versteht man Zellwandbestandteile, welche sich durch gallertartige oder schleimige Konsistenz auszeichnen oder wenigstens leicht in derartige Stoffe übergehen. Gummi und Pflanzenschleim sind amorphe, oft glasklare, in Wasser lösliche bzw. quellbare Sekrete aus dem Holz und der Rinde von Bäumen, aus Fruchtparenchymen usw. Streng genommen sollten vielleicht die hierher gehörigen Körper in die Cellulosegruppe eingereiht werden, da sie mit den Hemicellulosen nahe verwandt, wenn nicht identisch sind. Unsere Kenntnis derselben ist indessen noch so mangelhaft, daß sie aus praktischen Gründen als besondere Untergruppe einstweilen beibehalten werden. Sowohl die Pectine als die Gummiarten sind durch ihre Pentosannatur ausgezeichnet, bei der Hydrolyse liefern nämlich die allermeisten Pentosen, gewöhnlich Arabinose. Unter den Hexosen, welche als Komponenten auftreten, ist vor allem die Galactose zu nennen. Eine Eigentümlichkeit sowohl der Gummiarten als der Pectine ist ihre (schwach) saure Natur, weshalb Säuren, allerdings noch wenig bekannte, unter den Spaltprodukten angetroffen werden. Der Sauerstoffgehalt ist daher oft etwas größer, als der Grenzformel $(C_6H_{10}O_5)_x$ entspricht.

Pectine finden sich gelöst in vielen Pflanzensäften, besonders in reifen Früchten, und werden durch Zusatz von Alkohol als Gallerte gefällt. Auch durch zahlreiche Pflanzenextrakte (aus Kartoffeln, Klee, Luzernen, Zuckerrüben u. a.) können Pectine koaguliert werden, und man nimmt an, daß hierbei ein spezifisches Enzym, die Pectase, zur Wirkung kommt (Frémy, ferner Bertrand und Mallèvre, C. r. **119, 120, 121**). Pectase soll ihre Tätigkeit nicht in saurer Lösung entfalten und nur in Gegenwart von Ca-, Sr- oder Ba-Salzen. Die Fällungen enthalten pectinsaure Salze der genannten Metalle. Indessen ist die Existenz dieses Enzyms noch nicht streng bewiesen. Auch ohne Mitwirkung der Pectase bewirken lösliche Ca-Salze die Gelatinierung von Pectinlösungen. Dieselbe beruht aber nicht auf der Entstehung von Pectinsäure oder Ca-Pectat, sondern rührt von einer anderen Verbindung her, welche als Pectinat bezeichnet wurde und durch ihre Löslichkeit in 2 proz. Salzsäure charakterisiert ist. Die pectinhaltigen Säfte entstehen während der Reife durch (hydrolytische?) Auflösung gewisser in jungen Zellwänden allgemein vorkommender Kohlehydrate, Pectosen, welche in Phanerogamen, Gefäßkryptogamen und Moosen sehr verbreitet sind. In Algen und Pilzen sind sie nicht sicher nachgewiesen. In den Mittellamellen der Zellwände finden sich die Pectinstoffe stark angehäuft.

Pectosen werden durch Alkalien und Säuren sogar in der Kälte leicht hydrolysiert. Außer Pectinsäuren und Pectinen in Fruchtsäften (s. oben) entsteht hierbei Arabinose. Die Verzuckerung soll auch durch ein in Malzextrakt vorkommendes Enzym, die Pectinase, katalysiert werden (BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. 127; J. chim. phys. 9), welches imstande ist, das Calciumpectat weiter zu spalten. In saurer Lösung ist dasselbe unwirksam. Im Gegensatz zu den Cellulosen lösen sich die Pectosen nicht in Kupferoxydammoniak. Nach der Behandlung von Pflanzenteilen mit diesem Reagens bleibt ein Mittellamellskelett übrig, welches von Chlorzinkjod, Kongorot und anderen Cellulosereagenzien nicht mehr gefärbt wird, welches dagegen nach Zusatz von Essigsäure mehrere Anilinfarben, wie Jodgrün, HOFMANNS Violett, Naphtylenblau und viele andere „Pectinreagenzien" aufnimmt. Die am meisten angewandte Pectoseprobe ist die Rotfärbung mit Ammoniumrutheniumchlorür, Ru_2Cl_6, $4NH_4Cl$. Andererseits kann man die Pectinstoffe aus pectinisierten Zellwänden durch Behandlung mit 2proz. Natronlauge zuerst extrahieren. Auch in gewissen Salzen, wie Ammoniumoxalat, -citrat u. a., sind sie löslich. Mikrochemische Reaktionen findet man ausführlich angegeben bei MANGIN, C. r. 111. Die sogenannten Pectinreagenzien färben nur Pectosen, nicht die Pectine selbst (TSCHIRCH).

MANGIN, welcher die Pectinsubstanzen eingehend untersucht hat (C. r. 1888—1893), war der Ansicht, daß die Pectosen junger Zellwände mit der Zeit in Pectinsäuren übergehen, welche allmählich mehr und mehr Kalk aufnehmen, so daß die Mittellamelle schließlich aus Calciumpectaten besteht. Durch Behandlung mit kalter, alkoholischer Salzsäure soll sich nach MANGIN der Kalk herauslösen lassen, worauf die zurückbleibende Pectinsäure der Mittellamellen durch Naphtylenblau gefärbt werden kann. Hiergegen hat jedoch neuerdings DEVAUX (Soc. phys. nat. de Bordeaux 3 [1903]) geltend zu machen gesucht, daß auch ältere Mittellamellen aus Pectose bestehen, da eine längere Einwirkung von Säuren zur Lösung notwendig ist, als im allgemeinen die Zerlegung eines Calciumsalzes erfordert. Die Säure soll vielmehr die Pectosen hydrolytisch spalten.

Gummi und **Pflanzenschleim** sind voluminöse, oft durchsichtige Absonderungsprodukte älterer, kranker oder verwundeter Gewebe. Sie enthalten nicht selten Reste des Zellinhaltes (Stärke usw.). Die Hauptmasse macht aber eine durch sogenannte Gummose umgebildete Zellwandsubstanz aus. Besonders hat man, gestützt auf die Übereinstimmung zwischen den Hydrolyseprodukten, die Gummibildung für eine krankhaft gesteigerte Produktion von Pectinstoffen angesehen (MANGIN, J. de Bot. 1893). Recht allgemein, wenn auch ungenügend bewiesen, ist die Ansicht, daß Gummose in zahlreichen Fällen durch Bakterien hervorgerufen wird (s. z. B. GREIG SMITH, Zbl. f. Bakt. 10, 11 [1903]).

Seit alters her unterscheidet man zwischen Gummi, welcher vollkommen löslich ist, und Pflanzenschleim, welcher stark quillt, aber

sich in Wasser nur teilweise löst. Eine rationellere, auf die Hydrolyseprodukte sich stützende Einteilung kann getroffen werden, sobald diese besser bekannt geworden sind. Sicher existiert eine beträchtliche Anzahl chemisch differenzierter Gummiarten, einerseits Arabane, Galactane, Galactoarabane usw., andererseits Substanzen, welche durch ihre verschiedenen, bei der Hydrolyse entstehenden Gummisäuren charakterisiert sind. O'SULLIVAN hat einige dieser noch wenig bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_{23}H_{38}O_{22} \pm n(C_6H_{10}O_5)$ isoliert. In Alkalien löst sich sowohl Gummi als Pflanzenschleim vollständig. Dagegen sind beide in 50 proz. Alkohol bereits vollkommen unlöslich. Die Jodreagenzien sind ohne Einwirkung. Die Mehrzahl der Gummiarten ist linksdrehend. Als Säuren sind sie z. T. an K, Ca oder Mg gebunden.

Arabin, arabischer Gummi, aus *Acacia*-Arten, gibt mit Wasser eine klare, kolloide Lösung und kann durch Ammoniumsulfat nicht ausgesalzen werden. Bei der hydrolytischen Spaltung entsteht sowohl Arabinose (28 Proz. Arabane) als auch Galactose, welche sich in Furol bzw. Schleimsäure überführen lassen (S. 43 u. 48); diese Zuckerarten dürften in Arabin als Ester der Arabinsäure, $C_{23}H_{38}O_{22}$, vorkommen.

Bassorin, Tragantgummi, aus *Astragalus*-Arten, nur teilweise in Wasser löslich, liefert Arabinose, Xylose, sowie etwas Fucose, und soll Xylanester der Bassorinsäure enthalten. Gibt 37 Proz. Pentosen.

Cerasin, Kirschgummi, besteht überwiegend aus Arabanen und liefert bis 50 Proz. Arabinose. Nur teilweise in Wasser löslich.

Geddagummi enthält Galactoseester der Geddinsäuren.

Chagualgummi liefert bei der Hydrolyse Xylose und dl-Galactose (WINTERSTEIN, Chem. Ber. 31).

D. Die Cellulosegruppe.

Das wichtige Zellwandmaterial der Pflanzen, nach welchem diese Kohlehydratgruppe benannt wird, nimmt eine scharf begrenzte Sonderstellung ein vermöge seiner Unlöslichkeit in und großen Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Chemikalien; die Cellulose löst sich nämlich nur in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZERS Reagens). Zum Nachweis der Cellulose dient gewöhnlich die mit Chlorzinkjod eintretende Violettfärbung. Bei der Hydrolyse entsteht schließlich nur Glucose. Dieselbe Jodreaktion trifft indessen auch mit vielen anderen, in Wasser unlöslichen Membranstoffen ein, welche sich im übrigen von der echten Cellulose unterscheiden und zum Teil eine andere biologische Aufgabe haben. Sie dienen nämlich als Reservenahrung, besonders in Samen, werden stets wesentlich leichter gespalten und liefern dabei in der Regel nicht Glucose, sondern andere Hexosen und oft Pentosen. Deswegen faßt man nach E. SCHULZE diese Stoffe in eine besondere Untergruppe als Hemicellulosen zusammen. Dazu kommen noch weitere, Schleim bildende Zellwandsubstanzen, z. B. Carobin im Johannisbrot, die übrigens

nicht immer als Reservestoffe dienen dürften, wie viele Membransubstanzen der Algen. Diese stehen wohl den Pectinstoffen sehr nahe, und bereits früher wurde bemerkt, daß die letzteren sich von den Hemicellulosen vielleicht überhaupt nicht trennen lassen (S. 63).

Hemicellulosen werden, wie schon erwähnt, durch ihre verhältnismäßig leichte Spaltbarkeit charakterisiert und stehen in dieser Hinsicht der Stärke am nächsten. Bei 300° werden sämtliche Hemicellulosen, im Gegensatz zu den echten Cellulosen, von Glycerin gelöst. Wesentlich ist die Natur der Spaltprodukte, welche auch hier der Einteilung zugrunde gelegt werden muß. Dagegen sind die mikrochemischen Reaktionen von geringem Wert und fallen bei verschiedenen Hemicellulosen sehr ungleich aus. Viele derselben geben die Cellulosereaktion mit Chlorzinkjod und werden von Kupferoxydammoniak gelöst. — Die Hemicellulosen umfassen zwei funktionell verschiedene Untergruppen.

I. Zu der ersten Gruppe gehören Reservekohlehydrate („Reservecellulose") in den Samen, auch in Sklerotien und seltener in Rhizomen. Sie bilden oft dicke, von Poren durchzogene Wandablagerungen in Speicherungsgeweben. Samen, welche reich an Reservecellulose sind, besitzen ein hartes, hornartiges Endosperm; sie finden sich vorzugsweise bei Monocotylen, besonders allgemein bei Palmen, Liliaceen, Iridaceen und damit verwandten Familien. Bei den Gräsern bilden die Hemicellulosen nur dünne, nicht porige Wandschichten. Unter den Dicotylen treten Hemicellulosen auf unter anderen in Samen von Rubiaceen, Oleaceen, Convolvulaceen, Plantaginaceen, Primulaceen, Sapotaceen, Balsaminaceen, Tropaeolaceen, Ranunculaceen, Leguminosen, Myrtaceen. Stärke und Reservecellulose tragen in gleicher Weise zur Ernährung des Keimlings bei und können sich deshalb gegenseitig vertreten, so daß stärkereiche Samen keine Reservecellulose führen, und umgekehrt. Bei der Keimung werden die Reservecellulosen durch Enzymwirkung (Cytasen) hydrolytisch aufgelöst. Aus solchen Hemicellulosen, welche sicher als Reservestoffe fungieren, hat man unter den Spaltprodukten bis jetzt folgende Zuckerarten gefunden: d-Mannose und dl-Galactose in reichlicher Menge, ferner d-Fructose, welche selten auftritt *(Phytelephas)*, und d-Glucose, ebenfalls nur in vereinzelten Fällen. Die Reservekohlehydrate der Wandverdickungen sind also Mannane und Galactane. Ob dieselben miteinander nur vermischt sind oder ob die hoch kondensierten Moleküle gleichzeitig Mannose- und Galactosekomponenten enthalten, ist unbekannt. Andererseits dienen die Mannane stets als Reservenahrung, während Galactane oft in rein mechanischer Weise zur Festigung der Gewebe beitragen.

Mannane bilden einen Hauptbestandteil der Reservecellulose von Palmensamen. Dattelsamen liefern beinahe ausschließlich d-Mannose („Seminose"); die Samen von *Phytelephas* (Steinnuß) enthalten ein Lävulomannan, das aus 1 Tl. Fructose und 20 Tln. Mannose besteht. Die meisten Palmensamen liefern auch Galactose und enthalten somit Mannogalactane. Liliaceensamen, z. B. von *Asparagus* und *Ruscus*,

sind reich an Mannanen. Mannogalactane finden sich ferner in den Samen von *Strychnos*-Arten, bei Umbelliferen (im *Oenanthe*-Endosperm) und bei Leguminosen, z. B. das Carobin in den Samen von *Ceratonia siliqua*.

Auch in Rhizomen trifft man Mannane als Reservenahrung. In den Knollen der Aracee *Hydrosme Rivieri v. Konjaku* bilden zwei Mannane, das eine schleimig, das andere in Wasser unlöslich, 50 Proz. der Trockensubstanz. Ferner in *Lilium*-Zwiebeln, wie auch im Schleim der Orchideen-Knollen, welch letztere bei der Hydrolyse Mannose und Glucose, aber keine Galactose liefern (GANS und TOLLENS, Chem. Ber. 21).

Galactane kommen allgemein in Reservecellulose vor, und zwar meist gleichzeitig mit Mannanen (s. oben). E. SCHULZE, welcher die Hemicellulosen im allgemeinen einer ausführlichen Untersuchung unterworfen und besonders die Gegenwart von Galactanen in vielen Leguminosensamen nachgewiesen hat, konnte durch quantitative Bestimmungen an Lupinensamen zeigen, daß hier die Galactane bei der Keimung verbraucht werden und somit wirklich als Reservenahrung dienen; ob in anderen Fällen, wie z. B. in *Gentiana*-Rhizomen, in der Zuckerrübe, im *Althaea*-Schleim, das betreffende Kohlehydrat zur Ernährung verbraucht wird oder eine andere Funktion ausübt, ist noch unentschieden.

Amyloid werden Reservecellulosen genannt, die wie Stärke von Jod direkt, ohne Mitwirkung von Chlorzink oder Schwefelsäure, blau gefärbt werden. Sie kommen unter anderem im Endosperm gewisser Primulaceen, Tropaeolaceen und von *Päeonia* vor. Das von WINTERSTEIN (H. 17) untersuchte Amyloid enthielt reichlich Galactoarabane.

Ob ein in Essigbakterien (*Bacterium xylinum*) vorkommendes und von BEIJERINCK untersuchtes Kohlehydrat mit Amyloidreaktion als Reservenahrung dient, weiß man nicht.

Pachymose nennt man ein Kohlehydrat, welches 80 Proz. von der Masse des *Pachyma cocos*-Sklerotiums ausmacht. Es tritt in Form von Membranablagerungen auf, welche sich, wenn erforderlich, auflösen und somit eine „Reservecellulose" ausmachen. Pachymose ist in Wasser unlöslich, wird durch Jodschwefelsäure gelb gefärbt und durch verdünnte Lauge zu Glucose hydrolysiert (WINTERSTEIN, Chem. Ber. 28).

II. Zu der zweiten Gruppe gehören Hemicellulosen, welche als Gerüstsubstanzen ebenfalls in Pflanzen allgemein verbreitet sind. Hemicellulosen mit mechanischer Funktion sind, soweit bekannt, überwiegend Galactane und Pentosane, woraus ihre nahen Beziehungen zu Pectinen und Gummiarten hervorgehen. In der Samenschale von *Lupinus* und von *Pinus cembra* z. B. hat man Galactane gefunden.

Auch zahlreiche, chemisch wie biologisch noch höchst unvollständig erforschte Membrankohlehydrate werden einstweilen am besten hier angereiht und müssen vorläufig nach botanisch-systematischem Gesichtspunkt geordnet werden.

In Pilzen sind Hemicellulosen selten. Amylomycin in gewissen Hyphenwänden wird durch Jod direkt gebläut wie das Amyloid der Essigbakterie. Näheres hierüber ist nicht bekannt.

Einige Algenklassen sind reich an gallertartigen oder stark quellbaren Wandsubstanzen, nämlich die Phaeophyceen (Braunalgen) und die Rhodophyceen (Rotalgen). Die *Fucus*-Membranen sollen Cellulose enthalten (VAN WISSELINGH), daneben das Fucosan, welches bei der Hydrolyse die Methylpentose Fucose liefert (TOLLENS und GÜNTHER, Chem. Ber. 23). Bei vielen anderen Braunalgen sind gleichfalls Methylpentosen unter den Spaltprodukten nachgewiesen.

Die *Laminaria*-Arten enthalten einen Membranschleim, aus welchem Glucose entsteht; auch soll sich in den Zellwänden von *Laminaria* ein Kohlehydrat, Laminarin, finden und ferner die stark quellbare Laminarsäure, $C_{12}H_{18}O_{11}$, deren Bedeutung noch unaufgeklärt ist.

Unter den Florideen hat *Sphaerococcus* dicke Zellwände, welche durch Rutheniumrot gefärbt werden. Hier wie in der Laminarsäure liegen vielleicht Pectinstoffe vor. Karragheen, aus *Gigartina mamillosa* und *Chondrus crispus*, liefert beim Kochen mit Wasser einen Membranschleim, der sich in Kupferoxydammoniak nicht löst und durch Jod schwach rot gefärbt wird. Karragheen ist reich an Galactanen, welche bis zu 28 Proz. des Rohmaterials ausmachen, und läßt bei der Hydrolyse Glucose, Fructose und Methylpentosen entstehen. Agar-agar enthält galactanhaltige „Gelose", welche rotviolette Jodreaktion zeigt. Das japanische „Nori", von *Porphyra laciniata*, wird zu Glucose, d-Mannose, dl-Galactose und etwas Fucose gespalten.

Lichenin. Viele Flechten, besonders *Cetraria islandica*, enthalten eine Wandsubstanz, welche beim Kochen mit Wasser Kleister liefert. BERZELIUS, welcher 1808 diesen Stoff untersuchte, nannte ihn Lichenin oder Flechtenstärke. Im genannten Kleister sind verschiedene Kohlehydrate der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_x$ vorhanden.

1. Eigentliches Lichenin fällt beim Abkühlen gallertartig aus, reduziert stark, wird von Jod nicht gefärbt und ist optisch-inaktiv. Bei der Hydrolyse entsteht nach Angabe der meisten Verfasser nur Glucose, nach ESCOMBE (H. 22) dagegen auch Galactose.

2. Isolichenin wird aus dem Filtrat des vorhergehenden gewonnen, ist in kaltem Wasser löslich, rechtsdrehend und wird durch Jod blau gefärbt.

Mit Lichenin verwandte, in kochendem Wasser lösliche Kohlehydrate sind Everniin in *Evernia prunastri* und Usneïn in *Usnea barbata*. Dieselben sind nebst anderen Flechten-Kohlehydraten neuerdings von ULANDER und TOLLENS untersucht worden (Chem. Ber. 39). Usneïn wenigstens ist, schon gemäß seiner starken Rechtsdrehung, mit Lichenin nicht identisch. Bei der Hydrolyse liefern diese Flechtenstoffe sämtlich Glucose. Durch Jodschwefelsäure wird Usneïn rotviolett gefärbt.

Die von ULANDER und TOLLENS untersuchten Flechten enthielten zum Teil Lichenine (*Cetraria*-Gruppe), teils waren sie frei davon (*Cladonia*-Gruppe). Nachdem die Lichenine aus den zur ersteren Gruppe gehörenden Flechten durch Auskochen entfernt waren, blieben in Wasser unlösliche Kohlehydrate zurück, welche bei der Hydrolyse viel d-Glucose und daneben weniger d-Mannose und d-Galactose lieferten. Die letztere Flechtengruppe enthielt dagegen keine in Wasser löslichen Kohlehydrate, und ihre Wandsubstanzen konnten

nur schwierig zu überwiegend d-Mannose und d-Galactose nebst weniger Glucose gespalten werden. Stets wurden einige Prozente Pentosane und Methylpentosane gefunden.

Ihrer Natur nach unbekannt sind die Wandbestandteile, welche die schön blaue Jodreaktion in den Apothecien der Flechten hervorrufen. Vermutlich stehen dieselben den Licheninen nahe. In Moosen und Farnkräutern fand WINTERSTEIN unter den Spaltprodukten der Zellwände Mannose. Verdünnte Alkalien lösen aus den Zellwänden der Moose erhebliche Mengen eines Stoffes, welcher durch Neutralisation ausfällt und Metarabinsäure genannt wurde. Derselbe soll ein Xylan sein (siehe unten), gehört aber möglicherweise zu der Pectingruppe.

In Samenpflanzen spielen **Pentosane** eine hervorragende Rolle als Gerüstsubstanzen. Sie sind von TOLLENS und seinen Schülern eingehend untersucht worden.

Xylane kommen allgemein in den Wänden des Holzes und der verholzten Bastzellen vor („Holzgummi"), ferner in Kleie und Stroh, in der Fruchtschale der Kokosnuß und der Walnuß, in Luffa, in der Schale des Baumwollsamens (vgl. Xylose), auch im Quittenschleim und im Schleim von *Plantago psyllium*.

Die Menge der Xylane ist oft eine recht beträchtliche, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in welcher Xylan in Prozenten der Trockensubstanz des Holzes angegeben ist. Die Nadelbäume enthalten verhältnismäßig wenig Xylane.

Thuja obtusa	2 Proz.	Birkenholz	25 Proz.
Fichtenholz	9 „	Jutefaser	15 „
Eichenholz	20 „	Buchenholz	23—33 „

Vermutlich kommt das Xylan nicht im freien Zustande vor, sondern in einer esterartigen Verbindung mit Cellulose. Frisches Holz gibt an kochendes Wasser kein Xylan ab. Zu Xylanbestimmungen bedient man sich folgender von THOMSON angegebenen Methode (J. pr. Chem. **19**): Sägemehl des zu untersuchenden Holzes wird 24 Stunden mit NH_3 digeriert, welches hierauf ausgewaschen wird. Man läßt das Material dann in verschlossenem Gefäß 24 Stunden in Berührung mit 5 proz. Natronlauge. Man filtriert, fällt das mit Wasser verdünnte Filtrat mit Alkohol und wäscht die Fällung mit Salzsäure, Alkohol und Äther. So erhaltenes Xylan löst sich in kochendem Wasser; beim Abkühlen wird die Lösung opalisierend und wird von Alkohol gefällt. Die Lösung ist linksdrehend und wird von Jod nicht gefärbt. In Kupferoxydammoniak ist Xylan löslich.

P. KLASON nimmt an, daß auch Pentosen zum Aufbau der eigentlichen Cellulose dienen können. Verh. des V. intern. chem. Kongr. **1**, I, 309.

Nach CROSS, BEVAN und CLAUD SMITH sollen die Pentosane im Stroh an Ameisensäure zu einem Pentosemonoformal, $C_5H_8O_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$, gebunden sein, welches bei der Oxydation 20 Proz. CO_2 liefert. Die Verfasser stellen die Hypothese auf, daß diese Formale als Zwischenprodukte bei der Bildung natürlicher Pentosen auftreten, welche somit keine direkten Assimilationsprodukte wären. Vgl. DE CHALMOT (Chem. Ber. 27) und E. FISCHER (Chem. Ber. **27**, 3230).

Arabane finden sich in Gummiarten (s. d.), in der Zuckerrübe, in der Weizen- und Roggenkleie und nebst einem Galactan in den Samen

von *Lupinus hirsutus* usw. Sind wie Xylane löslich in Kupferoxyd-ammoniak.

Auch **Methylpentosane** sind in Samenschalen, Rinden, Blättern und anderen Teilen höherer Pflanzen nachgewiesen worden.

Die Pentosane sind selbst dann, wenn sie in Samen vorkommen, nicht als Reservekohlehydrate aufzufassen. DE CHALMOT konnte zeigen, daß ihre Menge während der Entwickelung der Haferkeimlinge zunimmt.

Echte Cellulosen. Wandsubstanzen, welche zu den eigentlichen Cellulosen zu rechnen sind, unterscheiden sich scharf in chemischer Hinsicht von den bisher genannten zahlreichen hoch kondensierten Kohlehydraten. Teils lassen sie sich unvergleichlich schwerer hydrolysieren als alle diese, teils liefern sie dabei ausschließlich Glucose, welche primär zu einem nur als Cellulosebestandteil bekannten Disaccharid, Cellose verbunden ist. (Vgl. jedoch P. KLASON, l. c.) Hieraus geht hervor, daß die Cellulose mit der Stärke, welche ausschließlich in Maltosemoleküle zerfällt, in keinem genetischen Zusammenhang steht.

Echte Cellulose scheint für die Zellwände der grünen Pflanzen charakteristisch zu sein, und zwar sowohl der Algen als der höheren Pflanzen; dagegen ist es noch zweifelhaft, ob sie bei Pilzen, Flechten und nichtgrünen Algengruppen wenigstens in größerer Menge vorkommt. Hier finden wir an ihrer Stelle überwiegend Chitin (in Pilzen, s. S. 73) und verschiedene Hemicellulosen. In jungen Pflanzenorganen ist die Cellulose noch beinahe rein; in älteren Zellen erleidet sie oft bedeutende Veränderungen chemischer Art, wie Oxydation, Methoxylierung, Glucosidbildung („Inkrustierung") mit Gerb- und Bitterstoffen, aromatischen Aldehyden usw., und wird andererseits mit Hemicellulosen, Pectinstoffen usw. vermischt. In der Regel muß man durch chemische Mittel solche fremde Stoffe (s. unten) entfernen, bevor man die Reaktionen der Cellulose erhält. Am gebräuchlichsten sind unter diesen Reaktionen die Blaufärbung mit Jod und konz. Schwefelsäure, sowie die Violettfärbung mit Chlorzinkjod[1]); beide beruhen darauf, daß Schwefelsäure, bzw. Chlorzink die Cellulose unter Zersetzung zu einem bei der Verdünnung gallertartig ausfallenden Stoff lösen, welcher wie Stärke sich mit Jod blau färbt. Dieser Körper wird deshalb Amyloid genannt, darf aber nicht mit der in Samennährgeweben vorkommenden Reservecellulose gleichen Namens (S. 67) verwechselt werden; seine chemische Natur ist noch unerforscht. Gute Färbungsmittel für reine Cellulose, z. B. Baumwolle, sind Hämatoxylin, Kongo, Orcellin BB und Croceïn.

Ein Mittel, Cellulose ohne Zersetzung zu lösen, und zwar um so leichter, je reiner sie vorliegt, hat man in SCHWEIZERs Reagens, d. h. einer Lösung von frischgefälltem Kupferoxyd in Ammoniak. Aus dieser Lösung kann die Cellulose mit Alkohol ausgefällt werden; spontan fällt sie unter gewissen Umständen kristallinisch aus, wenn die Lösung einige Zeit an der Luft steht. Säuren fällen aus der Lösung in SCHWEIZERs

[1]) Diese Reaktion wird auch mit Chitin erhalten.

Reagens eine Acidcellulose mit sauren Eigenschaften. Verdünnte Alkalien und Säuren greifen die Cellulose nicht merkbar an. Durch intensivere Behandlung mit Säuren werden jedoch die Cellulosepräparate brüchig und zerfallen. Konz. Alkalien werden unter Quellung und Spaltung (WICHELHAUS und VIEWEG, Chem. Ber. **40**) der Cellulose absorbiert („Mercerisierung"). Durch Sättigen mit Natron wird ein unbeständiges Produkt $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ erhalten, welches beim Waschen mit Wasser wieder alles Natron abgibt. Auch die Oxyde von Schwermetallen werden aus den Lösungen der entsprechenden basischen Salze aufgenommen (Beizung). Auf 6 Kohlenstoffatome kommen im Cellulosemolekül wenigstens 3 (möglicherweise 4) Alkoholhydroxyle, welche mit Säuren Ester bilden. Das höchste Nitrat hat z. B. die Zusammensetzung $n[C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6]$.

Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlorsäure, Permanganat) werden Oxycellulosen gebildet. Methyläther von Oxycellulosen kommen in Pflanzen vor und spielen eine wichtige Rolle als Bestandteile von Holz und Bast.

Reinigung und Analyse. Rohpräparate der Zellwände von höheren Pflanzen können außer Cellulose enthalten: 1. Hemicellulosen, 2. sogenannte inkrustierende Stoffe, welche durch verdünnte Säuren und Alkalien ausgelöst werden (Bitter- und Gerbstoffe, Pectin-, Gummi- und Schleimarten, aromatische Aldehyde wie Coniferin, Vanillin und (?) Hadromal), 3. in Säuren und Alkalien nicht lösliche Inkrusten: Lignin, Suberin und Cutin. Für quantitative sogenannte Rohfaserbestimmungen kann man die beiden ersten Arten von Beimengungen nach HENNEBERGs oft angewandter Methode entfernen, welche im wechselweisen Auskochen mit 1,25proz. Kali- und 1,25proz. Schwefelsäurelösung besteht. Das Resultat ist jedoch nicht unbedingt zuverlässig, da besonders die Pentosane zum Teil ungelöst zurückbleiben, während etwas Lignin in Lösung gehen kann. KÖNIGs Methode, mit Glycerinschwefelsäure unter Druck aufzuschließen, ist deswegen vorzuziehen. Dieselbe gestattet auch die Bestimmung des Lignin- und Cutingehalts in der Rohfaser. Man erhitzt eine Stunde im Autoklaven oder unter Rückfluß mit einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure in einem Liter Glycerin (200 ccm auf 3 g Material); auch Pentosane werden dabei so gut wie vollständig gelöst. Aus dem Rückstand entfernt man Lignin durch Oxydation und 3proz. Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak. Die Cellulose löst sich nun leicht in Kupferoxydammoniak, das zurückbleibende Cutin wird abgesaugt und gewogen. Die Cellulose wird durch Alkohol gefällt und nach dem Abnutschen und Trocknen zur Wägung gebracht. Die Ligninmenge ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht dieser Fällungen und dem der Rohfaser (Chem. Ber. **39**, 3564).

Andere Methoden zur Bereitung reiner Cellulose sind die folgenden. Nach FR. SCHULZE (1857) werden die Inkrusten durch eine Mischung von 20 Tln. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,16 und 3 Tln. Chlorsäure (SCHULZEs Macerationsmischung) zerstört. Die Behandlung fordert aber besondere Maßnahmen und lange Zeit (14 Tage), und ist dennoch nicht immer vollständig. LANGE schmilzt den Rohstoff bei 180° mit 3 Tln. Kali. MITSCHERLICHs Sulfitverfahren (Kochen mit saurem Calciumsulfit unter Druck) hat für die Reinigung der Holzmasse bei der Papierfabrikation große technische Bedeutung.

Reine Cellulose läßt sich nach folgender Vorschrift von GILSON [La Cellule **9**, 397 (1893)] in Sphäriten kristallisiert erhalten: Ziemlich dicke Rübenschnitzel werden mit verdünnter Natronlauge behandelt, liegen dann

5 bis 12 Stunden in SCHWEIZERS Reagens und werden hierauf mehrmals mit Ammoniak und Wasser gewaschen. Ein wohlkristallisiertes Produkt stellte GILSON aus Markzellen dar nach vorhergehendem Digerieren mit 0,5 proz. Natronlauge, 5 stündigem Kochen mit 2 proz. Schwefelsäure, 14 tägiger Behandlung mit 12 Tln. Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) und 0,8 Tln. Kaliumchlorat, einstündiger Erhitzung auf 60° mit Ammoniak, Waschen mit Alkohol und Trocknen. Wird das so gereinigte Präparat wie oben mit SCHWEIZERS Reagens und Ammoniak behandelt, so kristallisiert die Cellulose. SCHWEIZERS Reagens bereitet man durch Lösen von $Cu(OH)_2$ in 20 proz. oder von CuO in konz. Ammoniak.

Für die Grenzformel der Cellulose, $[C_6H_{10}O_5]_n$, berechnet sich ein Kohlenstoffgehalt von 44,4 Proz. In Jutecellulose fanden CROSS, BEVAN und BEADLE (Chem. Ber. **26**, 2520) einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt, während KÖNIG in Kleiepräparaten, welche nach seiner oben angegebenen Methode gereinigt waren, stets mehr Kohlenstoff fand. Hieraus ist ersichtlich, daß man unter Cellulose nicht ein chemisches Individuum zu verstehen hat, sondern daß zahlreiche Stoffe mit den allgemeinen Eigenschaften der normalen Cellulose, aber etwas wechselnder Zusammensetzung vorkommen. Die kohlenstoffärmsten dürften Oxycellulosen mit einer Methoxylgruppe sein, die kohlenstoffreicheren dagegen Methoxylderivate der normalen Cellulose. Der Methoxylgehalt wird nach ZEISELS Methode (Monatsh. **6**, 7) bestimmt, d. h. die Methylgruppen werden durch kochende, konz. Jodwasserstoffsäure abgespalten und das gebildete Methyljodid in Silbernitratlösung aufgenommen. Am zahlreichsten sind die Methoxyl-, bzw. Äthoxylgruppen in folgender, der Cellulose chemisch nahestehenden Substanz:

Lignin, Holzstoff, auch Lignon genannt (CROSS, BEVAN, BEADLE), ist ein Oxyderivat der Cellulose mit teils freien, teils veresterten Hydroxylgruppen. Vermutlich enthält es auch Acetylgruppen, woher möglicherweise die bei der Trockendestillation des Holzes auftretende Essigsäure stammt. Bei der Oxydation des Lignins nach der Methode von KÖNIG entsteht nämlich Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Demzufolge ist Lignin bedeutend kohlenstoffreicher als Cellulose (55 Proz. C). Es erhielt seinen Namen 1857 durch FR. SCHULZE und spielt eine bedeutende Rolle als inkrustierender Bestandteil in den Wänden der Bast- und Holzzellen wie Gefäßen, wo es möglicherweise in ätherartiger Verbindung mit der Cellulose vorkommt. Dafür spricht der Umstand, daß verholzte Zellen mit Jod, SCHWEIZERS Reagens u. a. nicht direkt die Cellulosereaktion liefern, während andererseits schon eine sehr unvollständige Entfernung der Inkrusten genügt, damit die Celluloseproben positiv ausfallen. Jutelignin, das von CROSS, BEVAN und BEADLE auch eingehend untersucht wurde, hat nach TOLLENS und LINDSEY die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_7(OCH_3)_2$ (Ann. **267**). Die erstgenannten Verfasser haben gefunden, daß Jutelignin Chlor aufnehmen kann und dabei in Verbindungen übergeht, welche auch aus Pyrogallol und Chlor entstehen, wonach wahrscheinlich wird, daß Lignin mit den in den Pflanzen sehr verbreiteten Gerbstoffen in Zusammenhang steht.

Die bekannten mikrochemischen Holzreaktionen, z. B. Gelbfärbung mit Anilinsalzen und Rotfärbung durch Phloroglucin und Salzsäure, sind kaum dem Lignin zuzuschreiben, wenigstens erhält man alle diese Reaktionen bereits mit solchen aromatischen Aldehyden, welche im Holz vorkommen, und auch mit Resorcin und Pyrogallol (ETTI).

Ligninsäuren hat G. LANGE (H. 14) aus dem Holz von Laubbäumen isoliert, indem er das zuerst mit verdünnten Alkalien ausgelaugte und dadurch von Pentosanen (Xylan) befreite Material mit 4 bis 5 Tln. Kali und der gleichen Menge Wasser auf 185° erhitzte. Die Schmelze wird mit wenig Wasser ausgezogen, das Filtrat angesäuert und die dabei entstehende, noch cellulosehaltige Fällung mit Alkali digeriert, wobei die Cellulose ungelöst zurückblieb und nur die Ligninsäuren sich im Filtrat wiederfanden. Von diesem Präparat wurden 12 bis 14 Proz. erhalten nebst 65 Proz. Cellulose. Der Kohlenstoffgehalt, 61 bis 62 Proz., war bei Ligninsäuren aus Buchen-, Eichen- und Kiefernholz übereinstimmend. Unsicher ist, ob Ligninsäuren sich im Holz fertig gebildet finden, vielmehr ist es wahrscheinlich, daß dieselben bei der Kalischmelze erst aus der Holzsubstanz entstehen.

Chitin, ein bei den Pilzen verbreiteter, stickstoffhaltiger Zellwandstoff der Zusammensetzung $(C_{14}H_{26}N_2O_{10})_x$, ist nach OFFER (Biochem. Z. 7, 117) wahrscheinlich ein polymeres Monoacetyldiglucosamin. Bei der hydrolytischen Spaltung gibt es Essigsäure und Glucosamin (S. 46). Chitin ist unlöslich und gegen Alkali sehr widerstandsfähig. Färbt sich wie die Cellulose mit Chlorzinkjod violett; mit Jodjodkalium wird es braunrot. Unter den Pilzen scheinen fast nur die Saprolegniaceen und Perenosporaceen chitinfrei zu sein.

Mikrochemisch erkennt VAN WISSELINGH das Chitin nach Erhitzen mit Kali auf 180° (Bildung von Chitosan) durch Rotviolettfärbung mit Jodjodkalium und verdünnter Schwefelsäure nach Auswaschen des Alkalis.

Anhang: Humusstoffe.

Zucker und andere Kohlehydrate gehen, besonders leicht in alkalischer Lösung, aber auch beim Kochen mit Säuren in dunkel gefärbte, hochmolekulare Kondensationsprodukte von unbekannter Konstitution über, welche unter dem Namen Humus- oder Huminsubstanzen zusammengefaßt werden. Die Benennung stammt von den dunkeln Bestandteilen der Ackererde, welche ebenfalls aus den Kohlehydraten vermodernder Pflanzenteile stammen. Alle Humusstoffe sind kohlenstoffreicher als die Kohlehydrate, aus welchen sie entstanden sind; viele derselben bilden sich an der Luft durch Oxydationsprozesse, andere wiederum entstehen ohne Mitwirkung des Sauerstoffs.

Es ist lange bekannt, daß ein Teil der Humusstoffe den Charakter von Säuren besitzt, welcher einem anderen Teile fehlt. Humin- und Ulminsäure (die letztere in Wunden der *Ulmus*-Rinde) gehörten zur ersteren Gruppe, Humin und Ulmin zur letzteren (MULDER). Diese Namen sind jetzt veraltet und entsprechen keinen bestimmten chemischen Individuen. Indessen hat HOPPE-SEYLER, welcher später die Humusstoffe eingehend studiert hat, obige Einteilung beibehalten. Die sauren

Humuskörper scheidet er jedoch weiter in alkohollösliche und alkoholunlösliche (H. 13). Hinzuzufügen sind noch die relativ weniger kondensierten, wasserlöslichen Huminsubstanzen in Seen und Mooren. Man kennt also gegenwärtig vier Gruppen von Humusstoffen, welche sich folgendermaßen charakterisieren lassen:

1. **Humine**, unlöslich in Alkalien und Alkohol. Enthalten 62 bis 66 Proz. C, 3,7 bis 4,6 Proz. H. Entstehen nicht nur aus Kohlehydraten, sondern auch durch Erhitzen von Gerbstoffen und Phlobaphenen (Kap. XII) mit verdünnten Alkalien auf 200°; Luftzutritt ist nicht notwendig. Gehen beim Schmelzen mit Kali in die beiden folgenden Gruppen über (vgl. oben die Ligninsäuren).

2. **Huminsäuren**, leicht löslich in verdünnten Alkalien; aus den braunschwarzen Lösungen werden diese Stoffe beim Ansäuern in voluminösen, in Alkohol unlöslichen Flocken ausgefällt. Bilden sich aus Kohlehydraten und Gerbstoffen und aus den Huminen (s. oben), welch letztere vielleicht Zwischenprodukte der Huminsäurebildung darstellen. Diese findet unabhängig von dem Luftsauerstoff statt.

3. **Hymatomelansäuren** lösen sich in Alkalien und werden von Säuren wieder gefällt; die ausgewaschenen Niederschläge lösen sich leicht in Alkohol, werden aber nach dem Trocknen darin unlöslich. In Wasser quellbare, beinahe unlösliche Stoffe mit einem Gehalt von 65,5 Proz. C und 4,5 Proz. H, entsprechend den Formeln $C_{26}H_{22}O_9$ oder $C_{26}H_{20}O_9$. Sie sind Säureanhydride. Auch die übrigen Humussubstanzen werden von BERTHELOT und ANDRÉ als kondensierte Säureanhydride angesehen (C. r. 112). Hymatomelansäuren entstehen durch Oxydation aus Phlobaphenen oder Huminstoffen in der Kalischmelze (HOPPE-SEYLER).

4. **Wasserlösliche Humusstoffe** im Moorwasser u. dgl. zeigen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt als die vorigen Gruppen und stehen offenbar den ersten Kohlehydraten, aus welchen sie stammen, viel näher. Beim Erhitzen werden sie aber leicht denaturiert und gehen in kohlenstoffreichere Produkte über (ASCHAN, J. pr. Chem. 77 [1908]).

Im allgemeinen sind Humusstoffe kräftige Reduktionsmittel, z. B. für FEHLINGS Lösung. An der Luft werden sie unter Abgabe von Kohlensäure oxydiert. Mikroben und Pilzmycelien erleichtern die Oxydation, ihre Mitwirkung ist aber nicht unbedingt erforderlich.

Möglicherweise enthalten die Humuskörper cyklische Kerne. Der Zusammenhang mit den Oxydationsprodukten der Gerbstoffe und den Phlobaphenen ist noch unklar; man weiß nicht einmal, ob zwischen den genannten Körperklassen nur äußere Ähnlichkeit oder wirkliche Verwandtschaft besteht. Für letztere Annahme spricht der Umstand, daß Protocatechusäure und Pyrocatechin als Nebenprodukte bei der Kalischmelze und sogar beim Erhitzen wässeriger Lösungen von Humusstoffen entstehen (vgl. Kap. XII).

B. Stickstofffreie cyklische Stoffe.

Kohlenwasserstoffe, welche einen einfachen oder kombinierten Benzolring enthalten, zeichnen sich durch große Beständigkeit des ringförmigen Kernes aus. Die gleiche Beständigkeit findet man bei den zahlreichen Benzolderivaten und sie tritt in den wichtigsten Reaktionen dieser cyklischen Verbindungen zutage.

Oxydationsmittel (Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) greifen den Benzolring nicht an, wohl aber mit demselben verbundene offene Kohlenstoffketten, welche durchweg, unabhängig von ihrer Größe und Konstitution, in die Carboxylgruppe übergehen. So geben alle Homologen des Benzols bei der Oxydation Benzolcarbonsäuren:

$CH_3.CH.CH_3$ — CH_3 → CO_2H — CO_2H

Cymol — Terephtalsäure

Den gleichen allgemeinen Charakter wie die Benzolderivate besitzen mehrere Körperklassen mit geschlossenen Kohlenstoffketten, z. B. die Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenderivate, welche sich von folgenden Stammsubstanzen herleiten:

Naphtalin — Anthracen — Phenanthren

Alle derartigen Kohlenwasserstoffe und deren Derivate, welche mit den Stammkörpern eng verknüpft sind und sich in dieselben in mannigfacher Weise überführen lassen, werden seit alters her aromatische Verbindungen genannt. Diese Körper unterscheiden sich durch charakteristische Reaktionen wesentlich von denen der Fettreihe. An diese isocyklischen aromatischen Körper, deren ringförmige Kerne nur aus Kohlenstoff bestehen, schließen sich andere, heterocyklische Körperklassen an, in welchen der Ring außer Kohlenstoff noch ein oder mehrere Atome anderer Elemente enthält, nämlich N, O oder S.

Der Widerstand der aromatischen Kerne chemischen Einflüssen gegenüber kommt auch im biochemischen Verhalten zum Ausdruck,

indem die Benzolderivate oft Endprodukte des Stoffwechsels sind, dagegen selten gute Nahrungsstoffe, wenn auch einzelne dieser Körper im Organismus verbrannt werden können. Auch außerhalb des Organismus geht die Verbrennung nur relativ schwierig vor sich und führt dann direkt zu Kohlensäure und Wasser.

Obwohl die aromatischen Verbindungen der Zusammensetzung nach ungesättigt sind, verhalten sie sich bei den meisten Reaktionen wie gesättigte Stoffe. Unter gewissen Bedingungen kann jedoch eine weitere Hydrierung des Kernes stattfinden, am leichtesten bei substituierten Kohlenwasserstoffen und leichter beim Naphtalin als beim Benzol. Man erhält dadurch Di-, Tetra- oder Hexahydrobenzol- (bzw. Naphtalin- usw.)-verbindungen.

```
      H                  H₂                 H                      H
      C                  C                  C                      C
     / \\               / \                // \                   // \
   HC   CH            H₂C   CH₂          HC   C.CO₂H            HC   CH.CO₂H
   ||   |     ——>       |    |            |   ||          ——>    |    |
   HC   CH            H₂C   CH₂          HC   C.CO₂H            HC   CH.CO₂H
     \\ /               \ /                \\ /                   \\ /
      C                  C                  C                      C
      H                  H₂                 H                      H
   Benzol         Hexahydrobenzol       Phtalsäure           Dihydrophtal-
                   (Cyclohexan)                                  säure
```

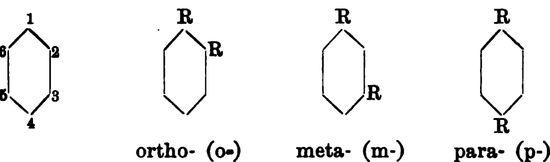
Bei der Hydrierung geht der aromatische Charakter verloren. Die entstehenden Stoffe besitzen zwar noch cyklischen Bau, in chemischer Hinsicht gleichen sie jedoch mehr den aliphatischen Verbindungen als den aromatischen und werden demgemäß als alicyklisch bezeichnet (E. BAMBERGER). Die den aromatischen Kernen eigentümliche Festigkeit wird durch die Hydrierung geringer, und infolgedessen können besonders vollständig hydrierte Benzolderivate den Mikroorganismen als gute Kohlenstoffquellen dienen. Beispiele hierfür haben wir im Quercit und in der Chinasäure (Tetraoxyhydrobenzoësäure).

Wir erhalten also folgende Hauptgruppierung der Kohlenstoffderivate:

A. Aliphatische Verbindungen.
B. Alicyklische Verbindungen.
C. Aromatische Verbindungen.
   1. Isocyklische.
   2. Heterocyklische.

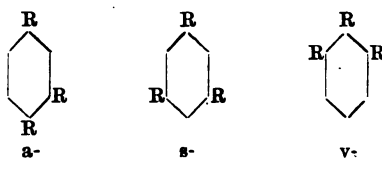
In aller Kürze sei an die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate erinnert: Monoderivate kommen nur in einer Form vor.

Bei Diderivaten sind die drei mit ortho-(1,2), meta-(1,3) und para-(1,4) bezeichneten Formen möglich.



ortho- (o-) meta- (m-) para- (p-)

Triderivate kommen, wenn die Substituenten gleich sind, ebenfalls in drei isomeren Formen vor, die mit a- (asymmetrisch), s- (symmetrisch) und v- (vicinal) bezeichnet werden.



Kap. VIII. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole.

A. Kohlenwasserstoffe.

Benzol und seine nächsten Homologen sind leichtbewegliche Flüssigkeiten, die höheren Glieder sind Öle und kristallisierende Körper. Die Kohlenwasserstoffe mit kombinierten Kernen, wie Naphtalin, Anthracen usw., sind fest und sublimierbar. In Wasser, verdünnten Säuren und Basen sind sie unlöslich, aber ihrerseits bilden die flüssigen Kohlenwasserstoffe gute Lösungsmittel für andere in Wasser unlösliche Stoffe, wie Fett oder Harze. In Pflanzen sind nur wenige aromatische Kohlenwasserstoffe nativ; sie kommen als Bestandteile gewisser ätherischer Öle und Balsame vor. Hervorzuheben ist ihre Bildung bei der trockenen Destillation von Steinkohlen und Harzen.

Benzol, C_6H_6, F. + 6°, Kp. 80°, entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und wird durch Fraktionierung des leichtflüssigen Teeröls gewonnen.

Toluol, $C_6H_5.CH_3$, F. — 93°, Kp. 110°, bildet sich bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Kommt nebst den drei Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, und anderen Benzolhomologen im Steinkohlenteer vor.

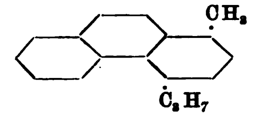
CH_3

$CH_3.CH.CH_3$

Cymol, $C_{10}H_{14}$, Kp. 176°, ist der einzige in Pflanzen angetroffene Benzolkohlenwasserstoff. Findet sich im ätherischen Öl mehrerer Labiaten (*Thymus*, *Satureja*, *Origanum* und *Monarda*), im aromatischen Sekret vieler Umbelliferenfrüchte (*Cuminum cyminum*, *Cicuta virosa*) und in anderen Pflanzen, wie *Eucalyptus globulus* und *Myristica fragrans*. Hat daselbst vermutlich genetische Beziehungen zu den Terpenen (vgl. Kap. XV).

Styrol, $C_6H_5.CH:CH_2$, Phenyläthylen, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff im Styraxbalsam, aus der Rinde von *Liquidambar*.

Naphtalin, $C_{10}H_8$ (S. 73), soll im Nelkenstielöl und im Öl der *Liquidambar*-Rinde vorkommen.



Reten, $C_{18}H_{18}$, 1-Methyl-4-isopropylphenanthren, ist von Bedeutung als Grundsubstanz anscheinend zahlreicher Harzsäuren. Wurde bisher aus Abiëtinsäure (s. diese) gewonnen. F. 98,5°.

B. Phenole.

Eigenschaften und Reaktionen. Die Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich in mancher Hinsicht erheblich von den entsprechenden aliphatischen Verbindungen, den Alkoholen.

1. Dem negativeren Charakter der cyklischen Kohlenwasserstoffreste (Aryle) zufolge besitzen die Phenole den Charakter schwacher Säuren; ihre Alkalisalze werden bereits von Kohlensäure zersetzt, wenn nicht weitere Hydroxyle oder andere negative Gruppen die Acidität erhöhen. Phenol, Monoxybenzol, C_6H_5OH, ist eine sehr schwache, Pyrogallol, v-Trioxybenzol, $C_6H_3(OH)_3$, eine mittelstarke Säure.

2. Phenole, welche ihrem Bau nach tertiären Alkoholen entsprechen, sind recht beständig gegen saure Oxydationsmittel. Salpetersäure und Chlor substituieren, oxydieren aber nicht.

3. Analog mit den Alkoholen gehen die Phenole durch Substitution des Hydroxylwasserstoffs mit Alkylen in beständige Äther über, sogenannte Anisole, und setzen sich mit Säuren zu leicht verseifbaren Estern um:

$$\underset{\text{Kaliumphenolat}}{C_6H_5.OK} + JCH_3 = \underset{\text{Anisol}}{C_6H_5.OCH_3} + KJ.$$

4. Das Natriumsalz des Phenols nimmt Kohlensäure auf unter Bildung von Natriumphenylcarbonat, welches sich beim Erhitzen in das Salz einer aromatischen Oxysäure oder Phenolsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Natriumphenolat}}{C_6H_5.ONa} + CO_2 = \underset{\text{Natriumphenylcarbonat}}{C_6H_5O.CO_2Na} = \underset{\text{Natriumsalicylat}}{HO.C_6H_4.CO_2Na}.$$

Bildungsweisen und Vorkommen. 1. Phenole entstehen, gleich zahlreichen anderen aromatischen Stoffen, bei der trockenen Destillation hoch molekularer organischer Substanzen. Aus dem Rohgemisch mit neutralen und basischen Stoffen (Kohlenwasserstoffen und Aminen) im Teer werden sie durch Laugen ausgeschüttelt.

2. Damit im gewissen Sinne analog ist das Auftreten von Phenolen bei der Spaltung von Eiweißstoffen durch Bakterien. Besonders p-Kresol, $HO.C_6H_4.CH_3$, bildet sich aus verfaulendem Eiweiß.

3. Phenole bilden sich aus verschiedenen aromatischen Stoffen, besonders Sulfosäuren, durch Schmelzen mit Alkali.

4. Phenolsäuren spalten Kohlensäure ab bei der Destillation ihrer Calciumsalze mit Kalk, oft sogar bei der trockenen Destillation ihrer Silbersalze oder beim Erhitzen für sich (p-Phenolsäuren). Die m-Verbindungen sind beständiger. Auch in den Pflanzen entstehen zweifellos in vielen Fällen Phenole aus Oxysäuren (z. B. Veratrol aus Veratrumsäure, s. unten).

5. Gewisse Glucoside werden in Phenole und Zucker zerlegt.

Phenole sind farblose, kristallisierende Stoffe, welche unzersetzt destillieren oder sublimieren. In Alkohol und Äther sind sie leicht

löslich; in Wasser lösen sich die mehrwertigen Phenole leichter als die einwertigen. Viele haben einen charakteristischen, durchdringenden Geruch (Carbolsäure); oft sind sie antiseptisch und giftig. Mehrwertige Phenole können gute Reduktionsmittel sein, z. B. Hydrochinon. Die Phenoläther sind relativ beständige, für sich und mit Wasserdampf flüchtige, angenehm gewürzartig riechende Öle. Partiell verätherte Phenole kommen in Pflanzen am häufigsten vor und finden sich besonders reichlich in Myrtaceen, Rutaceen, Umbelliferen und Labiaten.

Die Phenole und Phenoläther treten im Pflanzenreich entweder frei auf, als Bestandteile in aromatischen Sekreten (flüchtigen Ölen) oder mit Zucker verbunden in den Glucosiden. Im ersteren Falle werden sie stets durch Drüsen abgesondert und sind in besonderen Sekretbehältern lokalisiert; die Glucoside sind dagegen im Zellsaft parenchymatischer Gewebe gelöst, zumal in der Rinde, und treten somit diffus verbreitet in einem großen Teil der Pflanze auf.

Analytische Methoden. Zum qualitativen Nachweis kann man viele den Phenolen eigentümliche Farbenreaktionen benutzen. Die durch $FeCl_3$ hervorgerufenen Färbungen sind bei den einzelnen Phenolen angegeben. Eine wichtige Phenolprobe ist MILLONs Reaktion, Rotfärbung durch eine Mischung von Mercuronitrat und etwas salpetriger Säure; sie ist bekannt als Eiweißreaktion.

Furol und Salzsäure geben mit Phenolen Blaufärbung (v. BAEYER). Phenole dienen ferner bei LIEBERMANNs Reaktion zum Nachweis der salpetrigen Säure und aller Verbindungen, aus welchen dieselbe entsteht, besonders der Nitrosokörper: Etwas Phenol wird mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 erwärmt; nach Zugabe der zu prüfenden Lösung wird mit Wasser verdünnt und unter Abkühlung mit Alkali übersättigt; salpetrige Säure gibt sich dabei durch schöne Blaufärbung zu erkennen.

Phenol, $C_6H_5.OH$, Carbolsäure, soll in jungen Trieben und Zapfen von *Pinus silvestris* vorkommen (einige Hundertstel Prozent). Wichtiger Bestandteil des Steinkohlenteers. Lange, farblose Nadeln, F. 42°, Kp. 180°. Hygroskopisch, zerfließt mit wenig Wasser, löst sich in 15 Tln. Wasser bei 16°. Violettfärbung mit $FeCl_3$.

Wird quantitativ durch Zusatz von Brom auch aus sehr verdünnten Lösungen als Tribromphenol, $HO.C_6H_2Br_3$, gefällt.

Anisol, $C_6H_5.OCH_3$, Methyläther des Phenols, entsteht bei der Destillation der Anissäure (s. diese) mit Kalk.

p-Kresol, $CH_3.C_6H_4.OH$, p-Methylphenol, bildet sich aus verfaulendem Eiweiß. Der Methyläther und das Acetylderivat sollen im Ylang-Ylang (aus *Anona odoratissima*) vorkommen.

CH_3 / OH / $CH_3.CH.CH_3$

Thymol, 1-Methyl-4-isopropylphenol-(3), ein Bestandteil vieler aromatischer Öle, vor allem bei den Labiaten (*Thymus* u. a.) und Umbelliferen. Am reichsten an Thymol sind *Origanum floribundum v. cinereum* und die Umbellifere *Ptychotis ajowan*. Große, klare Kristalle von frischem Geruch, F. 44°.

CH_3 / OH / $CH_3.CH.CH_3$

Carvacrol, 1-Methyl-4-isopropylphenol-(2), ortsisomer mit dem vorhergehenden und ebenfalls verbreitet in den Sekreten der Labiaten und Umbelliferen (*Origanum, Satureja, Thymus serpyllum, Monarda citriodora, Carum carvi*). Öl, F. 0°, Kp. 236°. Das Vorkommen dieser beiden Phenole geht parallel mit dem einiger verwandter Terpene (vgl. Kap. XV).

$CH_2.CH:CH_2$ / OCH_3

Chavicol, $C_6H_4(OH).CH_2.CH:CH_2$, p-Allylphenol, in frischen Blättern von *Piper betle*. Öl, Kp. 237°.

Methylchavicol, p-Allylanisol, in trockenen Blättern von *Piper betle*; in den Blättern von *Persea gratissima* und im Basilicumöl.

$CH:CH.CH_3$ / OCH_3

Anethol, p-Propenylanisol, in den flüchtigen Ölen vieler Umbelliferen (Anis, Fenchel, Dill), daher der eigentümliche Gewürzgeruch dieser Pflanzen. Ferner in *Artemisia dracunculus* („Esdragol") und in *Illicium*, einer Magnoliaceengattung. Blätter, F. 21°.

Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, o-Dioxybenzol, findet sich in den Trieben von *Salix*-Arten und im rohen Rübenzucker; bildet sich bei der trockenen Destillation von Catechin (aus *Acacia catechu*). Sublimierbare Prismen, welche Silbernitrat schon in der Kälte reduzieren. Gibt, ebenso wie die übrigen o-Dioxyderivate, auch die teilweise alkylierten, eine Grünfärbung mit $FeCl_3$. Der Monomethyläther, **Guajacol,** findet sich im Buchenholzteer.

Veratrol, $C_6H_4(OCH_3)_2$, der entsprechende Dimethyläther, wurde in den Samen von *Sabadilla officinalis* gefunden, woselbst es zweifellos aus Veratrumsäure (s. diese) entstanden ist. Öl, Kp. 205°.

$CH_2.CH:CH_2$ / OCH_3 / OH

Eugenol, 1-Allyl-3-methoxyphenol-(4), ist der aromatische Hauptbestandteil im Öl der Gewürznelke (*Eugenia caryophyllata*) und des Nelkenpfeffers (*Pimenta officinalis*), außerdem in anderen Myrtaceen und in Lauraceen (Lorbeeren, *Cinnamomum*-Blättern, *Sassafras*-Rinde), in den Früchten von *Illicium religiosum*, in *Ocimum basilicum*, im Rosenöl und als Bestandteil des Glucosids Geïn in der Wurzel von *Geum urbanum* (Bourquelot u. Hérissey, C. r. 140). Öl, Kp. 247°; $FeCl_3$ färbt blauviolett. Wird durch alkoholisches Kali umgelagert zu Isoeugenol, 1-Propenyl-3-methoxyphenol-(4) (vgl. die obige Anetholformel).

Methyleugenol, 1-Allyl-3,4-dimethoxybenzol, begleitet oft das vorige, z. B. im Nelkenöl und in *Cinnamomum*, ferner gefunden im Citronell- und Matico-Öl (von *Piper angustifolium*) und in *Asarum*-Arten.

$CH_2.CH:CH_2$ / O / O—CH_2

Safrol, Shikimol, Methylenäther des 1-Allyl-3,4-dioxybenzols, ebenfalls mit Eugenol nahe verwandt, wird zum Teil in denselben Sekreten der Lauraceen, wie dieses gefunden (*Sassafras*, dessen Wurzelrindenöl 80 Proz. Safrol enthält, *Cinnamomum*), ferner in Magnoliaceen (*Illicium*), in *Asarum arifolium* und Monimiaceen, sowie reichlich

im Campheröl. In der Kälte erstarrendes Öl, F. + 8°. Wird zu Piperonal oxydiert (S. 89).

Resorcin, m-Dioxybenzol, gewöhnliches Produkt beim Schmelzen von Harzen mit Kali (Galbanum, Asa foetida); wurde dagegen in Pflanzen nicht nachgewiesen. Prismen, welche ammoniakalische Silberlösung in der Kälte reduzieren und durch $FeCl_3$ violett gefärbt werden.

H_3C OH / OH

Orcin, 1-Methyl-3,5-dioxybenzol, gefunden in Flechten, entsteht daselbst aus Orsellinsäure durch Verlust von CO_2.

Hydrochinon, p-Dioxybenzol, sublimierbare Prismen, wird durch $FeCl_3$ und andere Oxydationsmittel in Chinon übergeführt, wobei als Zwischenprodukt Chinhydron (= 1 Mol. Chinon + 1 Mol. Hydrochinon) entsteht. Gebunden an Traubenzucker, bildet Hydrochinon ein in Ericaceen und Pirolaceen sehr verbreitetes Glucosid, Arbutin, welches von Emulsin gespalten wird.

Hydrochinonmonomethyläther kommt analog in Form des Glucosids Methylarbutin vor, welches in geringerer Menge das Arbutin begleitet. Beide Glucoside dürften mit der Chinasäure in den Ericaceen in genetischem Zusammenhang stehen. Hydrochinon entsteht nämlich bei der Oxydation der Chinasäure:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_7H_{12}O_6} + O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + CO_2 + 3\,H_2O.$$

Asaron, $(CH_3.CH:CH)C_6H_2(OCH_3)_3$, 1-Propenyl-3,4,6-trimethoxybenzol, gefunden in *Asarum europaeum*, *Acorus calamus* und in den Blättern von *Piper angustifolium*. F. 67°. Isomer ist Parasaron, F. 203°.

Myristicin, Methylenäther des 1-Allyl-3,4-dioxy-5-methoxybenzols, macht 22 Proz. des Muskatnußöls aus.

$CH_2.CH:CH_2$ / OCH_3 / H_3CO / O / O—CH_2

Apiol, Methylenäther des 1-Allyl-3,4-dioxy-2,5-dimethoxybenzols (Thoms), aromatischer Bestandteil im Petersilienöl. Nadeln, F. 30°, mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Dillapiol, Methylenäther des 1-Allyl-3,4-dioxy-5,6-dimethoxybenzols, im ostindischen Dillöl, ist isomer mit dem vorigen.

Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$, v-Trioxybenzol, ist in Pflanzen nicht nativ, bildet sich aber beim Erhitzen von Gallussäure unter CO_2-Abspaltung (S. 97). F. 132°, in Wasser leicht löslich. Starkes Reduktionsmittel; die alkalische Lösung absorbiert Sauerstoff.

OH / HO OH

Phloroglucin, s-Trioxybenzol, kommt in Pflanzen ziemlich allgemein vor, ist jedoch in freier Form nicht sicher nachgewiesen worden. Die gewöhnliche Phloroglucinprobe, Rotfärbung mit Vanillin und Salzsäure unter Bildung von Phloroglucinvanilleïn, $C_6H_3.OH.OCH_3.CH[C_6H_2(OH)_3]_2$, fällt nämlich auch positiv aus, wenn das Phenol beim Kochen mit der Säure erst abgespalten wird; sie tritt außerdem mit Tannoiden ein (Hartwich, Winkel, Arch. d. Pharm. 242). Natürliche Verbindungen

des Phloroglucins, meist Glucoside, sind in Pflanzenrinden recht allgemein, besonders bei Pomoideen, finden sich ferner im Mark, in den Blättern und verschiedenen Blumenteilen mehrerer Arten. Aus dem Zellsaft, worin sie gelöst sind, können die Glucoside durch Alkoholzusatz in Sphäriten ausgefällt werden.

Phloroglucin bildet große verwitternde, sublimierbare, süße Prismen (+ $2 H_2O$), F. 218°, und gibt eine blaue Färbung mit $FeCl_3$. Es kann auch nach tautomeren Ketoformeln (Triketohexamethylen) reagieren.

Man kennt die Konstitution folgender Phloroglucinglucoside:

Phloridzin kommt in der Wurzelrinde und den Knospen von *Pirus malus* vor; es zerfällt in Traubenzucker und Phloretin. Letztere Verbindung ist der Phloroglucinester der Phloretinsäure (p-Oxyhydratropasäure):

$$\underset{\text{Phloretin}}{HO.C_6H_4.CH(CH_3).CO \vdots OC_6H_3(OH)_2} + H_2O$$
$$= \underset{\text{p-Oxyhydratropasäure}}{HO.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3}$$

Hesperidin, in Früchten und Zweigen von *Citrus* und in mehreren Rutaceen (*Barosma*-Arten), liefert bei der Hydrolyse Zucker und Hesperitin, einen Ester aus Phloroglucin und Hesperitinsäure (Isoferulasäure, s. diese).

Mit dem Hesperitin isomer ist Homoeriodictyol, welches nebst Eriodictyol, dessen Methyläther es wahrscheinlich darstellt, in *Eriodictyon californicum* sich vorfindet. Die Konstitution soll sein (F. Power u. Tutin):

$$\underset{\text{Hesperitin}}{CH_3O(4).HO(3).C_6H_3.CH{:}CH.CO.C_6H_2(OH)_3(2,4,6)}$$
$$\underset{\text{Homoeriodictyol}}{HO(4), CH_3O(3).C_6H_3.CH{:}CH.CO.C_6H_2(OH)_3(2,4,6)}$$

und vielleicht sind die für Phloretin und Naringenin angegebenen Esterformeln entsprechend in Ketoformeln abzuändern.

Naringin oder **Isohesperidin** in Zweigen, am reichlichsten in den Blättern und Früchten von *Citrus decumana*, wird zu Rhamnose und Naringenin gespalten, eine Verbindung zwischen Phloroglucin und Naringeninsäure (p-Cumarsäure):

$$\underset{\text{Naringenin}}{HO.C_6H_4.CH{:}CH.CO \vdots OC_6H_3(OH)_2} + H_2O$$
$$= \underset{\text{p-Cumarsäure}}{HO.C_6H_4.CH{:}CH.CO_2H} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3}$$

Glycyphyllin, in Stamm und Blättern von *Smilax glycyphylla*, wird zu Rhamnose und Phloretin (s. oben) hydrolysiert.

Farnsäuren.

An die Phloroglucinglucoside reiht sich eine Gruppe von in Farnen sehr verbreiteten Stoffen, die sogenannten Farnsäuren. Besonders durch Boehms Untersuchungen (Ann. **302**, **307**, **318**, **329**) sind dieselben nämlich als Phloroglucinderivate erkannt worden. Diese Stoffe werden durch Drüsen im Rhizom der Farnkräuter abgeschieden.

Sie enthalten alle 2 bis 4, mit dem Buttersäurerest verbundene Filicinsäurekerne (Filicinsäurebutanone):

```
      (CH3)2                          (CH3)2
        ..                              ..
        C                               C
      /   \                           /   \
    OC     CO                       OC     CO
    |      |                        |      |
   H2C     CH2          C3H7.OC.HC       CH2
      \   /                           \   /
        C                               C
        O                               O
```

Filicinsäure — Filicinsäurebutanon

oder Phloroglucinbutanone. Filicinsäure ist ein Dimethylphloroglucin (hergeleitet von der Ketoformel).

Filixsäure oder **Filicin**, $C_{35}H_{38}O_{12}$, im Rhizom von *Nephrodium filix mas* und *Athyrium filix femina*; liefert in der Natronschmelze mit Zink Phenol, Phloroglucin, Filicinsäure und Filicinsäurebutanon. Enthält drei Phloroglucinreste.

Albaspidin, $C_{25}H_{32}O_8$, findet sich nebst vorigem in den Rhizomen von Farnkräutern. Ist ein Methylen-bis-filicinsäurebutanon und kann aus Formaldehyd und Filicinsäurebutanon dargestellt werden. Zu demselben Typus von Diphenylmethanderivaten gehören:

Aspidin oder **Polystichin** (Polystichumsäure), $C_{23}H_{28}O_7$, in *Nephrodium filix mas* und *Polystichum spinulosum*. Gelbe Nadeln von F. 124,5°; eine Methoxylgruppe. Ferner

Flavaspidinsäure, $C_{24}H_{28}O_8$, ein gelblicher Stoff in *Polystichum*-Rhizomen. Wie in der Filixsäure soll hier ein Kern mit Brückenbindung (ein Bicycloheptanring) vorkommen.

Filmaron, $C_{47}H_{54}O_{16}$, enthält vier durch Methylengruppen verbundene Phloroglucinbutanonreste, davon einen mit Brückenbindung. Soll der wurmvertreibende Stoff in Polypodiaceenrhizomen sein (KRAFT, Arch. d. Pharm. 242 [1904].

Kap. IX. Chinone.

Chinone sind Oxydationsprodukte von p-Dioxybenzolen, aus welchen sie durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff entstehen, sowie von anderen Benzolderivaten.

```
    OH                    O
                          ..
   /\                 H/\H
  |  ||  + O    =      ||  ||   + H2O.
   \/                 H\/H
    OH                    ..
                          O
```

Hydrochinon — Benzochinon

Sie entsprechen also gewissermaßen den Ketonen, mit welchen sie auch auf Grund der doppelt gebundenen Sauerstoffatome eine Anzahl Reaktionen gemeinsam haben, z. B. die Oximbildung mit Hydroxylamin. In anderer Hinsicht zeigen die Chinone spezifische und charakteristische Eigenschaften; es sind gelb- oder rotgefärbte Körper, welche sich leicht

zu den entsprechenden farblosen Phenolen reduzieren lassen. Die Farbe beruht auf der Anordnung der doppelten und einfachen Bindungen nach dem Schema $=\!\!>\!\!=$.

Der einfachste Repräsentant, das **Benzochinon** (s. oben), ist eine flüchtige, in gelben Nadeln leicht kristallisierende Substanz von scharfem Geruch. Wird zu Hydrochinon reduziert und in alkalischer Lösung momentan zersetzt. F. 116°.

Chinone der Benzolreihe sind in Pflanzen recht selten. Gefunden hat man nur

O, H_3C, $CH(CH_3)_2$, O

Thymochinon, 1-Methyl-4-isopropylchinon-(2, 5), im flüchtigen Öl von *Monarda fistulosa* und *Foeniculum*, wo es aus Thymohydrochinon, einem Oxydationsprodukt von Carvacrol, entsteht. Sämtliche drei Verbindungen hat man im Holzöl von *Callitris quadrivalvis* nachgewiesen.

Zu der Naphtalinserie gehören einige gelbrote Chinone in Farbhölzern und in ein paar Glucosiden.

OH, O, O

Juglon, 8-Oxy-α-naphtochinon, findet sich in grünen Nußschalen und bildet gelbrote Nadeln, welche sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe lösen.

Zwei isomere Trioxynaphtaline: α- und β-**Hydrojuglon**, begleiten die vorige Substanz in Nußschalen, vermutlich als Glucoside. α-Hydrojuglon wird an der Luft zu Juglon oxydiert.

Lapachosäure, $C_{10}H_4O_2(OH).CH_2.CH:C(CH_3)_2$, 2-Amylen-3-oxy-$\alpha$-naphtochinon, in verschiedenen Farbhölzern, unter anderen in dem aus südamerikanischen Bignoniaceen stammenden Lapacho.

Hydroxylapachol, $C_{10}H_4O_2(OH).CH:CH.C.OH(CH_3)_2$, ein Oxyderivat einer mit der vorigen isomeren Verbindung, ist ein gelber Farbstoff, der in den Samen von *Lomatia*, einer Proteacee, vorkommt.

Methyltrihydroxynaphtochinon, $C_{11}H_8O_5$, ein orangegelber Farbstoff in den Knollen von *Drosera Whitakeri*.

Von größerer Bedeutung sind die gelben und roten Farbstoffe, die sich vom Anthracen herleiten. In der Regel findet man dieselben als im Zellsaft gelöste Glucoside. Diese Farbenglucoside sind allgemein sowohl in Pilzen und Flechten als in gewissen Phanerogamenfamilien, besonders in Polygonaceen, Leguminosen, Rhamnaceen und Rubiaceen. Meistens sind sie im Rhizom oder in der Wurzelrinde lokalisiert. Mit Alkalien geben die Anthrachinone rote Lösungen, durch nascierenden Wasserstoff werden sie entfärbt und liefern Anthranole. Viele von ihnen sind giftig.

Die Entstehungsweise der natürlichen Anthrachinone ist unbekannt; vermutlich treten auch in den Pflanzen Kondensationen zwischen

Benzolderivaten ein, von der gleichen Art wie die künstlich leicht ausführbare Synthese von z. B. 3,7-Dioxyanthrachinon aus 2 Mol. m-Oxybenzoësäure:

$$HO.C_6H_4 \diagup^{CO.OH}_{HO.OC} \diagup C_6H_4.OH = HOC_6H_3 < ^{CO}_{CO} > C_6H_3.OH + 2\,H_2O.$$

Anthrachinon läßt sich nachweisen durch Schütteln der Probe mit Natriumamalgam und absolutem Äther; nach Zusatz eines Tropfens Wasser umgibt sich beim wiederholten Schütteln das Amalgam mit einer roten Farbe, welche an der Luft verschwindet.

Chrysophansäure, nach HESSE 1-Methyl-5,8-dioxyanthrachinon (vgl. die Alizarinformel S. 86), kommt sowohl als Glucosid, Chrysophan, wie auch frei in Rhabarber- und *Rumex*-Rhizomen vor, ferner in den Sennesblättern (von *Cassia*-Arten). Macht in der Rhabarberwurzel 1 bis 1,5 Proz. des Trockengewichtes aus. Gelbe Nadeln, F. 162°, in Alkalien mit purpurroter Farbe löslich.

Mit der sogenannten Chrysophansäure der Flechten (= Physcion), die übrigens auch ein Anthracenderivat sein dürfte (S. 101), ist dieser Körper nicht identisch.

Emodin, „Frangulinsäure", ein Methyltrioxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_5$, vielleicht $CH_3:(OH)_3 = 1:(2,5,8)$, begleitet in kleinerer Menge die vorhergehende Substanz im Rhabarberrhizom, in *Rumex*-Arten, in Samen und (ev. als Glucosid) in Blättern von *Cassia* und findet sich außerdem in vielen anderen Leguminosen, ferner in den Früchten von *Rhamnus cathartica* und *Rhamnus japonica.*

Frangulin ist ein aus Emodin und Rhamnose zusammengesetztes Glucosid der Faulbaumrinde. Ein anderes Emodinglucosid ist Cuspidatin in der Wurzel von *Polygonum cuspidatum,* woselbst auch ein Methylemodinglucosid nachgewiesen ist.

Rheïn, $C_{15}H_{10}O_6$, ein Methyltetraoxyanthrachinon in *Rheum* und *Aloë,* ferner **Nepalin,** $C_{17}H_{14}O_4$, **Nepodin,** $C_{18}H_{16}O_4$, **Lapodin,** $C_{18}H_{16}O_4$, in *Rumex*-Rhizomen gehören der Chrysophansäuregruppe an. Als Rheïn bezeichnete man früher die Mischung aller Anthrachinonglucoside des Rhabarbers.

OH OH CH_3

OH H

Chrysarobin ist ein Anthranol, welches bei der Oxydation Chrysophansäure liefert. Mit **Dichrysarobin,** $C_{30}H_{26}O_7$, und dessen Methyläther findet sich Chrysarobin in „Goa powder" aus Stammhöhlungen von *Andira araroba* u. a. Arten.

Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$, ein Methyltrioxyanthrachinon, vermutlich ein β-Derivat, bildet das Glucosid Morindin in der Wurzelrinde von *Morinda*-Arten. Rote Nadeln.

Aloëemodin, nach TSCHIRCH eine mit Emodin isomere Verbindung, $CH_3:(OH)_3 = 2:(6,7,1)$, in zahlreichen *Aloë*-Arten; begleitet daselbst das

Aloin, $C_{16}H_{16}O_7$, dessen Konstitution noch nicht sichergestellt ist. Ungewiß ist, ob alle Aloine identisch sind. Nataloin aus der Natal-Aloë soll die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ besitzen. Aloë-Lösung fluoresciert bei Zusatz von Borax (SCHOUTETENS Probe). CRIPPS und DYMONDS Aloinprobe: etwas Aloë, gelöst in konz. Schwefelsäure und mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt, gibt nach zwei Stunden bei der Verdünnung mit Wasser eine stark gelbrot gefärbte Lösung, welche Chrysaminsäure, ein Tetranitrodioxyanthrachinon, enthält und mit Ammoniak weinrot wird.

Eine wichtige Gruppe von Anthrachinonderivaten bilden schließlich die Alizaringlucoside im Rhizom der *Rubia*-Arten.

Alizarin, 1,2-Dioxyanthrachinon (GRAEBE und LIEBERMANN, 1869), ist der rote Hauptfarbstoff der Krappwurzel. Kommt im Rhizom von *Rubia tinctorum* als das Glucosid Rubierythrinsäure vor, welches bei der Spaltung Traubenzucker und Alizarin liefert nach der Formel:

$$\underset{\text{Rubierythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Glucose}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Alizarin}}{C_{14}H_8O_4}$$

Purpurin, 1,2,4-Trioxyanthrachinon, kommt gemeinschaftlich mit Alizarin in der Krappwurzel und auch im Rhizom anderer *Rubia*-Arten vor, zweifellos in Glucosidform. Löst sich zum Unterschied von Alizarin in heißer Alaunlösung.

Purpuroxanthin, 1,3-Dioxyanthrachinon, ein gelb gefärbtes Isomeres des Alizarins, findet sich im Rohpurpurin aus der Krappwurzel und aus *Rubia sikkimensis*. Läßt sich leicht zu Purpurin oxydieren.

Purpuroxanthincarbonsäure, $C_{14}H_7O_4 . CO_2H$, kommt als das Traubenzuckerglucosid Munjistin im ostindischen Krapp, *Rubia cordifolia (R. munjista)*, und in *R. sikkimensis* vor. Liefert beim Erhitzen Purpuroxanthin und Kohlensäure. Es ist ein Oxydationsprodukt des Rubiadins, eines Methylpurpuroxanthins, $C_{15}H_{10}O_4$, welches ebenfalls im Krapp vorhanden ist, als das Glucosid $C_{21}H_{20}O_9$.

In der „Chay-Wurzel", dem Rhizom der Rubiacee *Oldenlandia umbellata*, finden sich außer Rubierythrinsäure und Alizarin folgende Anthrachinonderivate:

Alizarin-1-methyläther, ferner **Hystazarin,** 2,3-Dioxyanthrachinon (als Monomethyläther) und **Anthragallol,** 1,2,3-Trioxyanthrachinon, in Form der drei möglichen Dimethyläther, $C_{16}H_{12}O_5$.

Unzweifelhafte Anthrachinonderivate sind ferner die roten Farbstoffe der Alkannawurzel, **Anchusasäure,** $C_{30}H_{39}O_7$, und **Alkannasäure,** $(C_{15}H_{14}O_4)_2$ (GAWALOWSKI, Ch. Zbl. 1903), deren Bau jedoch nicht näher bekannt ist.

Kap. X. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Alkohole.

Hierher gehören die cyklischen hydroxylhaltigen Verbindungen, deren Hydroxyl nicht direkt an den Kern gebunden ist, sondern als Substituent in einer Seitenkette vorkommt. Diese Verbindungen haben durchaus den Charakter gewöhnlicher Alkohole.

A. Reine Alkohole kommen sowohl frei als verestert in einigen aromatischen Ölen und Balsamen vor.

Benzylalkohol, $C_6H_5 . CH_2OH$, findet sich zu 65 Proz. als Acetylester und zu 6 Proz. in freier Form im flüchtigen Öl von Jasminblüten. Der Zimtsäureester macht 50 Proz. des Perubalsams aus und findet sich auch im Tolubalsam (aus *Myroxylon pereirae*, bzw. *M. toluifera*),

welche beide außerdem den Benzoësäureester enthalten. Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, Kp. 206°.

Phenyläthylalkohol, $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$, in Kronenblättern der Rose bis zu 30 Proz. des Trockengewichts, Kp. 212°.

Phenyl-n-propylalkohol, $C_6H_5(CH_2)_2.CH_2OH$, im weißen Perubalsam.

Zimtalkohol, Cinnamylalkohol, Styron, $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$, bildet als Zimtsäureester, Styracin, den Hauptbestandteil im Storax, einem dickflüssigen Balsam aus der Rinde von *Liquidambar styracifluum* und *L. orientale*; außerdem im weißen Perubalsam. Glänzende Nadeln von Hyazinthengeruch, F. 33°, Kp. 250°.

Cubebin, $C_{10}H_{10}O_3$, der Methylenäther von 3,4-Dioxystyron, findet sich in den Früchten von *Piper cubeba*.

B. Phenolalkohole enthalten Hydroxyl sowohl im Kern als in der Seitenkette und verhalten sich somit gleichzeitig wie Alkohole und Phenole. Sie kommen gewöhnlich in Glucosiden vor.

Salicylalkohol, Saligenin, o-Oxybenzylalkohol, $HO.C_6H_4.CH_2OH$, ein Spaltprodukt des Glucosids Salicin, welches für die meisten Weiden- und Pappelarten charakteristisch ist. Am reichlichsten kommt Salicin in der Rinde vor, fehlt aber auch nicht in anderen Teilen. Populin, ein anderes, in *Populus*-Arten und *Salix purpurea* auftretendes Glucosid, enthält den Benzoylester des Saligenins.

Salicin wird durch Schwefelsäure rot gefärbt und Wasserzusatz erzeugt hierauf eine rote Fällung, eine Reaktion, welche zum Nachweis des genannten Glucosids dient. Bei vorsichtiger Oxydation des Salicins entsteht ein Salicylaldehydglucosid, Helicin, $C_6H_{11}O_6.C_6H_4.CHO$. Spiräin in *Spiraea*-Arten soll ebenfalls ein Glucosid des Salicylaldehyds sein. Beim Verbrauch des Salicins in wachsenden Salix-Knospen tritt Brenzcatechin (S. 80) an dessen Stelle auf; vermutlich findet ein Übergang von Saligenin in dieses Phenol in der Pflanze statt.

CH:CH.CH₂OH / OCH₃ / OH

Coniferylalkohol, 3-Methyläther des 3,4-Dioxystyrons-(1). Im Coniferin, einem im Kambialsaft der Nadelbäume reichlich vorkommenden Glucosid. Coniferin wurde außerdem in Spargeln gefunden, in *Scorzonera*-Wurzel und in den verholzten Teilen der Zuckerrübe. F. 75°, reagiert nicht mit $FeCl_3$, wird aber durch konz. Salzsäure blau gefärbt. Bei der Reduktion entsteht Eugenol, bei der Oxydation Vanillin. Auch Coniferin kann direkt oxydiert werden, und zwar zu Glucovanillin.

Syringenin, 3,5-Dimethyläther des 3,4,5-Trioxystyrons, ein Methoxylderivat des vorhergehenden, kommt in Form des Glucosids Syringin oder Ligustrin in der Rinde von *Syringa, Ligustrum* und *Jasminum* vor. Auch Syringin wird durch konz. Mineralsäuren blau gefärbt; bei der Oxydation entsteht Syringasäureglucosid.

Aromatische Aldehyde.

Diese in aromatischen Pflanzensekreten recht verbreiteten Stoffe stimmen in ihrem allgemeinen Verhalten mit den aliphatischen Aldehyden

überein. Sie werden leicht zu Carbonsäuren oxydiert, geben mit Blausäure und sauren Sulfiten Additionsderivate, reagieren mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin usw. Besonders empfindlich ist die letztere Reaktion. In Wasser schwer lösliche, aber mit Wasserdämpfen gewöhnlich leicht flüchtige Öle von gewürzigem Geruch.

A. Reine Aldehyde.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C_6H_5.CHO$, kommt in den Blüten von *Robinia pseudacacia* vor und ist ein Spaltprodukt des Amygdalins (Kap. XIV). Farbloses, stark lichtbrechendes Öl, Kp. 179°. Oxydiert sich an der Luft zu Benzoësäure.

Cuminaldehyd, Cuminol, p-Isopropylbenzaldehyd, $C_3H_7.C_6H_4.CHO$, im Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) und in den Früchten von *Cicuta virosa*. Gewürzig riechendes Öl, Kp. 235°.

Zimtaldehyd, Phenylacroleïn, $C_6H_5.CH:CH.CHO$, bildet 60 Proz. des Öls aus der Stammrinde von *Cinnamomum zeylanicum* und 70 bis 78 Proz. des Öls von *C. cassia*. Die Wurzelrinde und die Blätter der erstgenannten Art enthalten dagegen überwiegend Eugenol. Wohlriechendes Öl, Kp. 246°.

B. Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde.

Salicylaldehyd, $HO.C_6H_4.CHO$, o-Oxybenzaldehyd, bildet fast unvermischt das Öl der Blumen von *Ulmaria*. Kp. 196°. Helicin (S. 87) ist ein Glucosid des Salicylaldehyds.

p-Oxybenzaldehyd, findet sich im Akaroidharz (*Xanthorrhoea*). Nadeln, F. 116°. Im Gegensatz zur o-Verbindung mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Anisaldehyd, $CH_3O.C_6H_4.CHO$, Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, in russischem Anisöl, als Oxydationsprodukt des Anethols (S. 80), Öl, Kp. 248°.

o-Oxyzimtaldehydmethyläther, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CHO$, begleitet den Zimtaldehyd im Cassiaöl.

OCH

OCH_3

OH

Vanillin, 3-Methyläther des Protocatechualdehyds [3,4-Dioxybenzaldehyd-(1)], kristallisiert auf den Schoten von *Vanilla planifolia* beim Trocknen (2 Proz.); findet sich indessen nicht in den frischen Früchten vorgebildet, sondern scheint daselbst als Glucosid vorzukommen. Ähnliches gilt für das sonstige, ziemlich häufige Auftreten des Vanillins in Pflanzen. Es wurde erhalten aus Spargelschößlingen, aus den Blumen von *Nigritella suaveolens*, den Samen von *Lupinus albus*, rohem Rübenzucker, Maté (Blättern von *Ilex paraguariensis*), Asa foetida u. a. Harzen, *Dahlia*-Knollen (v. LIPPMANN) und entsteht (durch Oxydation von Coniferylalkohol) bei der Zersetzung des Holzes. Farblose, sublimierbare Nadeln. F. 81°.

WIESNER ist der Ansicht, daß Vanillin im Holz vorkommt und dessen rote Farbenreaktion mit Phloroglucin und Salzsäure verursacht, eine Reaktion, welche indessen auch durch andere Stoffe hervorgerufen werden kann, z. B. durch Resorcin (vgl. S. 73). Nach CZAPEK soll die erwähnte Ligninreaktion

nicht von Vanillin verursacht werden, sondern von Hadromal, einem anderen aromatischen Aldehyd noch unbekannter Konstitution. Hadromal soll die Gruppe . CH : CH . CHO enthalten und bei der Oxydation Vanillin liefern. Jedoch müssen erst weitere Untersuchungen dessen Existenz feststellen; dieselbe ist von V. GRAFE (Wien. Sitzber. **113**, 253) angezweifelt worden. Die Entstehung des Vanillins aus Sägemehl beim Erhitzen mit Wasser auf 180° im geschlossenen Rohr ist dem Hadromal zugeschrieben worden, kann sich aber durch einen Coniferingehalt des Holzes erklären.

OCH / O / O—CH₂

Piperonal oder **Heliotropin**, Methylenäther des Protocatechualdehyds, begleitet oft Vanillin, z. B. in *Vanilla planifolia* und *Nigritella suaveolens*; es findet sich ferner in *Vanilla pompona* und *Heliotropium peruvianum*. Kommt vermutlich nativ als Glucosid vor. Nadeln. F. 37°. Bildet sich bei der Oxydation von Piperinsäure.

Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, Trimethyläther des 3,4,6-Trioxybenzaldehyds-(1), soll das riechende Prinzip der Kalmuswurzel sein.

Aromatische Ketone.

Wohlriechende, flüchtige Öle, welche den aliphatischen Ketonen gleichen (Kap. II). Im Pflanzenreich nur schwach repräsentiert, und zwar, soweit bekannt, ausschließlich als Phenolketone.

o-Oxyacetophenon, $HO.C_6H_4.CO.CH_3$, ist neben dem entsprechenden Methyläther im Holz der Rubiacee *Chione glabra* angetroffen worden.

Päonol, $C_9H_{10}O_3$, 4-Methyläther des 2,4-Dioxyacetophenons-(1), in der Wurzel von *Paeonia moutan*.

Irigenin, $C_{19}H_{20}O_9$, ein Diketon im Glucosid Iridin, welches sich im Rhizom von *Iris florentina* findet. Wird von Kali in Ameisensäure und die beiden Pyrogallolderivate Iretol und Iridinsäure gespalten:

$$(CH_3O)_3C_6H_2.CH_2.CO \vdots CO \vdots C_6H(OH)_2OCH_3$$

Irigenin

$$\rightarrow (CH_3O)_3C_6H_2.CH_2.CO_2H + C_6H_2(OH)_2OCH_3 + HCO_2H$$

Iridinsäure — Iretol — Ameisensäure

Maclurin oder **Moringerbsäure**, $(HO)_2C_6H_3.CO.C_6H_2(OH)_3$, begleitet den Flavonfarbstoff Morin (s. Kap. XIII) im Cubagelbholz, *Maclura tinctoria*. Dieses Keton ist schwach gelb gefärbt.

Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$ (S. 82), ferner **Cotogenin** und andere verwandte Stoffe der Cotorinde (*Laurus gigantea*) haben ebenfalls Ketoncharakter.

Kap. XI. Aromatische Carbonsäuren.

Durch ihre Reaktionen den aliphatischen Säuren nahestehend, sind dieselben ziemlich häufige Bestandteile der Pflanzen, besonders der Harze. Sie bilden sich leicht durch Oxydation vieler aromatischer Stoffe, z. B. von Alkoholen und Aldehyden. Meist kommen sie in Form von Estern vor, außerdem aber auch frei und als Lactone. Die einfachsten Repräsentanten dieser Klasse destillieren oder sublimieren unzersetzt; mehrbasische

Carbonsäuren und Oxysäuren verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und die gleiche Spaltung erleiden alle Säuren beim Erhitzen mit Kalk. Kristallisierende Stoffe, welche sich im allgemeinen leichter in Alkohol und Äther als in Wasser lösen.

Bildungsweisen. Außer den allgemeinen Reaktionen, welche sowohl zu aromatischen als zu aliphatischen Säuren führen und unter letzteren angeführt wurden, verdienen einige spezielle Bildungsweisen der aromatischen Carbonsäuren und ihrer Derivate Erwähnung.

1. Ungesättigte aromatische Säuren entstehen durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Natriumsalzen von Fettsäuren durch Vermittelung von Säureanhydriden (PERKIN sen.).

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3.CO_2Na} = \underset{\text{Zimtsaures Natrium}}{C_6H_5CH:CH.CO_2Na} + H_2O$$

Cumarine (Lactone der o-Oxyzimtsäuren) entstehen aus aromatischen o-Oxyaldehyden durch analoge Kondensation. Nach der Verseifung zerfällt das primäre Produkt beim Erhitzen in Lacton und Fettsäure.

$$\text{I.}\quad C_6H_4.OH.CHO + CH_3.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O$$
$$= C_6H_4(OC_2H_3O)CH:CH.CO_2Na + C_2H_4O_2 + H_2O$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{cases}.OC_2H_3O\\ .CH:CH.CO_2H\end{cases} = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4\begin{cases}O-CO\\ CH=CH\end{cases}} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

Auch ungesättigte aromatische Aldehyde können in der gleichen Weise synthetisiert werden.

2. Cumarine entstehen aus Äpfelsäure und Phenolen unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Chlorzink) (v. PECHMANN). Die Äpfelsäure dürfte dabei primär in den Halbaldehyd der Malonsäure übergehen:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{Halbaldehyd der Malonsäure}}{CHO.CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4\begin{cases}O-CO\\ CH=CH\end{cases}} + 2\,H_2O$$

Resorcin liefert Umbelliferon, Pyrogallol gibt Daphnetin (S. 93). Zimtsäuren und zahlreiche Cumarine nehmen unter den aromatischen Pflanzensäuren eine hervorragende Stellung ein, und es ist mehr als wahrscheinlich, daß ihre Entstehung in der Pflanzenzelle den obigen künstlichen Synthesen entspricht. Das gleiche gilt für Zimtaldehyd.

A. Einbasische, einwertige Säuren.

Gesättigte:

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Frei in den Blättern von *Cinnamomum* und in Preißelbeeren; ihre Ester mit Benzyl-, Äthyl- und Zimtalkohol sind verbreitet in Harzen, wie Benzoëharz (*Styrax benzoin*), Storax

(*Liquidambar*), Peru- und Tolubalsam und Myrrhe. Leichte, glänzende Blättchen, F. 121°, Kp. 250°, leicht löslich in warmem, schwer löslich in kaltem Wasser, sublimierbar, antiseptisch.

Phenylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$, im Storax und im Öl von *Cinnamomum cassia*.

Ungesättigte:

Zimtsäure, $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$, β-Phenylacrylsäure; im Storax, welches hauptsächlich aus Styracin, dem Zimtsäureester des Styrons (S. 87), besteht, ferner im Peru- und Tolubalsam. Zimtsäureester finden sich weiter in Blättern von *Erythroxylon coca*, *Thea chinensis* und einigen tropischen Pflanzen, sowie in *Scrophularia nodosa* und *Globularia*. In heißem Wasser leicht lösliche, bei 133° schmelzende Nadeln.

Allozimtsäure findet sich esterifiziert in den Alkaloiden der Cocablätter (*Erythroxylon*) und schmilzt bei 68°; sie ist vermutlich die Cis-Form, welcher die stereoisomere gewöhnliche Zimtsäure als Trans-Form entspricht (vgl. Fumarsäure, S. 20). Geht im Sonnenlicht in diese beständigere Trans-Form über.

Isozimtsäure wurde eine dritte, ebenfalls in Cocaalkaloiden enthaltene Zimtsäure genannt, deren Isomerie noch unerklärt ist. F. 57°.

Truxillsäuren sind Polymere der Zimtsäure, neben welcher sie in den Cocaalkaloiden vorkommen.

Atropasäure, $CH_2:C(C_6H_5)CO_2H$, α-Phenylacrylsäure, strukturisomer mit Zimtsäure, entsteht bei der Spaltung des Atropins. Tafeln, F. 106°.

B. Einbasische, mehrwertige Phenolsäuren

können teils in freier Form auftreten, teils als Ester, teils als innere Anhydride, Lactone, und sind in Pflanzen nicht selten. Sie dürften sich in den Zellen sowohl durch Oxydation der entsprechenden Oxyaldehyde bilden, als auch in anderer Weise, vielleicht durch Synthesen aus aliphatischen Verbindungen (Äpfelsäure, vgl. S. 90).

Gesättigte Säuren.

Salicylsäure, $HO.C_6H_4.CO_2H$, o-Oxybenzoësäure. Gelöst im Zellsaft bei zahlreichen Arten: *Yucca* und anderen Liliaceen, im Stamm und Blättern von *Ulmaria*, in der Ipecacuanha-Wurzel und in *Reseda odorata*, in Erdbeeren und Himbeeren; ferner in mehreren *Viola*-Arten, welche jedoch vermutlich nicht die freie Säure enthalten, sondern einen noch unbekannten Stoff, aus welchem dieselbe durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Nadeln, F. 155 bis 156°; die Lösung wird von $FeCl_3$ violett gefärbt (charakteristisch), jedoch nicht in Gegenwart von Milchsäure, Citronen- und Weinsäure; von diesen Säuren kann aber Salicylsäure mittels Chloroform getrennt werden.

Salicylsäuremethylester ist sehr verbreitet, frei z. B. im flüchtigen Öl von *Gaultheria procumbens* und anderen *Gaultheria*-Arten. Als das Glucosid Betulin oder Gaultherin kommt Methylsalicylat in der Rinde von *Betula lenta* vor, ferner in *Monotropa hypopitys*, im Hypocotyl von *Fagus*-Keimlingen, in den Blütenknospen von *Ulmaria*, in

mehreren *Polygala*-Arten, schließlich in Erdbeeren, Himbeeren und anderen Beeren. Betulin soll durch Emulsin nicht gespalten werden, dagegen durch ein zusammen mit dem Glucosid vorkommendes Enzym, Gaultherase, welches außerdem das Salicylaldehydglucosid Spiraeïn spaltet (BOURQUELOT).

p-Oxybenzoësäure, Catalpasäure, gefunden in unreifen Früchten von *Catalpa bignonioides*, woselbst es vermutlich Bestandteil eines Glucosids ist. F. 210°. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Ihr Methylester ist die Anissäure, F. 185°.

Hydrocumarsäuren: s. unten.

Ungesättigte Säuren.

o-Oxyzimtsäure kann in zwei stereoisomeren Formen vorkommen, von welchen die Trans-Form, o-Cumarsäure, beständig ist, während die Cis-Form, Cumarinsäure, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, in das Anhydrid

6 CH, 5, 2 CH, 1, 4, CO, 3 O

Cumarin, ein δ-Lacton, übergeht. Dieses ist ein recht allgemeiner Riechstoff, welcher in Farnkräutern (*Adiantum*-Arten), in der Dattelpalme, in vielen Gräsern (*Anthoxanthum*, *Hierochloë*, *Milium*, *Cinna*) und Orchideen vorkommt, und unter den Dicotylen in der Tonka-Bohne (*Dipteryx odorata*), *Ruta*, *Prunus mahaleb*, *Achlys triphylla* („wilde Vanille"), *Melilotus*, *Galium triflorum*, *Asperula odorata* und vielen anderen Arten. Wohlriechende, sublimierbare Prismen von F. 67°.

Der Cumaringeruch tritt erst beim Verwelken der Pflanze hervor und man hat deswegen angenommen, daß sich das Cumarin nach Umlagerung von Cumarsäure zu Cumarinsäure bildet. (Der umgekehrte Prozeß kann mittels Kali hervorgerufen werden.) o-Cumarsäure ist übrigens in mehreren Cumaringewächsen (*Melilotus* und anderen) nachgewiesen. Diese beiden Tatsachen sprechen für die erwähnte, allerdings nicht vollständig bewiesene Annahme.

p-Cumarsäure, $HO . C_6H_4 . CH:CH . CO_2H$. Ein durch Bakterien erzeugtes Spaltprodukt des Tyrosins (s. d.); auch in *Xanthorrhoea*-Harz gefunden.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cumarsäuren entstehen gesättigte Hydrocumarsäuren, welche ebenfalls als Pflanzenprodukte auftreten können:

$CH_2 . CH_2 . CO_2H$, OH

Melilotsäure, o-Hydrocumarsäure, tritt in *Melilotus officinalis* auf, gebunden an Cumarin, durch dessen Reduktion sie selbst entsteht.

p-Hydrocumarsäure bildet sich bei der Fäulnis aus Tyrosin. F. 128°.

Kaffeesäure, $(HO)_2C_6H_3 . CH:CH . CO_2H$, 3, 4-Dioxyzimtsäure-(1), dürfte im Pflanzenreich weit verbreitet sein. Bis jetzt frei in „China cuprea"-Rinde (von *Ladenbergia pedunculata*) und in *Conium maculatum* gefunden. Als das Glucosid Kaffeegerbsäure kommt die

Säure namentlich in den Samen, daneben auch in Blumen und Blättern von *Coffea* vor, ferner in den Blättern von *Ilex paraguariensis* und *Scrophularia nodosa*, sowie in *Strychnos*-Samen. Gelbliche, leicht lösliche Blätter, F. 213°.

Dunkelgrüne Eisenreaktion; wird durch Phloroglucin und Salzsäure rot gefärbt. Ihre Monomethyläther sind:

Ferulasäure, 3-Methyläther der Kaffeesäure, in Asa foetida, und

Isoferulasäure, Hesperitinsäure, 4-Methyläther der Kaffeesäure, ein Spaltprodukt des Glucosids Hesperidin (S. 82).

Umbelliferon, 4-Oxycumarin (vgl. die Cumarinformel S. 92), kommt in Pflanzen nur selten nativ vor (in der Rinde von *Daphne*), ist aber ein gewöhnliches Produkt der trockenen Destillation von Umbelliferen-Harzen. Nach Cummin riechende Kristalle, deren Lösung blaue Fluorescenz zeigt und durch Kali gelb gefärbt wird. F. 224°; sublimiert unzersetzt. Identisch ist vielleicht Skimmetin, ein Spaltprodukt des Skimmins aus *Skimmia japonica*.

Herniarin (in *Herniaria hirsuta*) ist der Methyläther des Umbelliferons.

Trioxyzimtsäurederivate.

Daphnetin, 3,4-Dioxycumarin, bildet ein in *Daphne*-Arten, besonders im Rindenparenchym, vorkommendes Glucosid Daphnin, welches von Emulsin gespalten wird nach der Formel:

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Daphnetin gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Reaktion; reduziert Silbernitrat. Die Lösungen fluorescieren nicht, zum Unterschied von der folgenden Verbindung.

Äsculetin, 4,5-Dioxycumarin, ist Bestandteil eines zuerst bei *Aesculus* angetroffenen Glucosids, Äsculin, welches später in vielen verschiedenen Pflanzenarten gefunden wurde, z. B. im Wurzelstock von *Gelsemium sempervirens* und in den Samen von *Euphorbia lathyris*. Es begleitet die Gerbstoffe und wurde mit Hilfe der durch Salzsäure eintretenden roten Farbenreaktion nachgewiesen. Die Lösungen von Äsculin und Äsculetin zeichnen sich durch schöne blaue Fluorescenz aus.

β-Methyläsculetin, 5-Methyläther des Äsculetins, bildet ein in den Blättern von *Fabiana imbricata* vorkommendes Glucosid, Fabianaglucotannoid. Vermutlich dasselbe β-Methyläsculetin ist Scopoletin, das man bei der Hydrolyse von Scopolin, einem Glucosid in *Scopolia japonica* erhält. Zeigt in schwefelsaurer Lösung blaue Fluorescenz. Andere mit Scopoletin wahrscheinlich identische Stoffe sind Chrysatropasäure in *Atropa belladonna* und Gelseminsäure in *Gelsemium sempervirens*. Auch diese sind an Zucker gebunden.

Limettin, Dimethyläther des 4,6-Dioxycumarins; in *Citrus*-Früchten. F. 148°.

CH_3O CH
HC CH
HC CO
O H O

Citropten, $C_{10}H_{10}O_4$, und

Bergapten (s. die Formel) sind Dioxycumarinderivate, welche sich im *Citrus*-Öl vorfinden. Fest und geruchlos.

Tetraoxyzimtsäurederivate.

Fraxetin, ein Monomethyläther des 4, 5, 6-Trioxycumarins (die Stellung der Methylgruppe ist unsicher), bildet die Glucoside Paviin in der Rinde von *Aesculus* und Fraxin in der Eschenrinde. Die Lösungen fluorescieren.

Protocatechusäure, $(HO)_2C_6H_3.CO_2H$, 3, 4-Dioxybenzoësäure-(1). Nativ in den Früchten von *Illicium verum* und im Weinlaub. Bildet sich außerdem oft bei der trockenen Destillation aromatischer Verbindungen oder bei deren Schmelzen mit Kali; besonders aus Gerb- und Humusstoffen sowie Harzen. Auch die entsprechenden Dimethyl- und Methylenäther sind in Pflanzen vorgebildet, nämlich:

Veratrumsäure, Dimethyläther der Protocatechusäure, ein Spaltprodukt mehrerer Alkaloide (s. diese), auch an Alkaloide in Sabadillasamen gebunden, und

Piperonylsäure, Methylenäther der Protocatechusäure, welche bei der Oxydation von Piperinsäure (s. unten) auftritt und sich in der Cotorinde (S. 89) vorfindet.

Orsellinsäure, $(HO)_2C_6H_2(CH_3).CO_2H$, 2-Methyl-4, 6-Dioxybenzoësäure-(1). Mit Erythrit verestert, bildet sie Pikroerythrin, das ein Spaltprodukt ist von Erythrin, einem in vielen Flechten vorkommenden Erythritester von Lecanorsäure (s. Flechtensäuren). Auch frei ist Orsellinsäure angetroffen worden. F. 176°, wobei es in CO_2 und Orcin zerfällt.

Piperinsäure, $(CH_2O_2)(3,4)C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$-(1), ein Spaltprodukt des Alkaloids Piperin.

Methysticin, ein in der Kawawurzel (von *Piper methysticum*) vorkommendes Derivat der Piperinsäure, soll die Zusammensetzung $(CH_2O_2)(3,4):C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_2.CO_2H$, besitzen. Bei der Oxydation entwickelt es Piperonalgeruch (S. 89).

Mandelsäure, $C_6H_5.CHOH.CO_2H$, Phenylglycolsäure, Spaltprodukt des Amygdalins; F. 133°.

Tropasäure, $CH_2OH.CH(C_6H_5)CO_2H$, α-Phenyl-β-oxypropionsäure, Spaltprodukt des Atropins. Die inaktive Säure schmilzt bei 117°.

Homogentisinsäure, $(HO)_2(3,6)C_6H_3.CH_2.CO_2H(1)$. Die von CZAPEK und BERTEL vermutete Bildung in keimenden Samen aus Tyrosin konnten E. SCHULZE und CASTORO nicht bestätigen (H. 48).

Kap. XII. Gerbstoffe.

Unter diesem Namen faßt man zahlreiche, in Pflanzen allgemein vorkommende Stoffe zusammen, welche charakterisiert sind durch ihren herben, zusammenziehenden Geschmack, durch die mit Eisensalzen eintretende Schwarzfärbung und durch die Fällungen, welche Leim, Alkaloide, Eiweißstoffe und Kaliumbichromat hervorrufen, wie auch durch die leicht eintretende Oxydation zu braunen oder roten, amorphen Produkten. Solche dunkel gefärbte Oxydationsprodukte trifft man reichlich in Gerbstoff führenden Pflanzenteilen, z. B. in alter Rinde und

in Früchten; sie werden **Phlobaphene** genannt. Unter Einwirkung pflanzlicher Oxydasen werden dieselben so rasch gebildet, daß verletzte Rinden und Früchte oft unmittelbar nach dem Luftzutritt sich dunkel färben. Auch sind Gerbstoffe kräftige Reduktionsmittel für alkalische Metallsalzlösungen.

Die chemische Natur der Gerbstoffe ist noch recht unvollständig erforscht. Nur für wenige, einfachere Repräsentanten dieser Gruppe ist die Konstitution festgestellt. Diese sind **Phenolsäuren** oder anhydridartige Derivate von solchen. Es scheint indessen, daß auch komplizierte und hochmolekulare Gerbstoffe sich von Phenolsäuren ableiten; teils sind sie Glucoside derselben, teils andere äther- oder esterartige Kondensationsprodukte oder auch Oxydationsprodukte derselben. Man dürfte demnach berechtigt sein, die Gerbstoffe auch in chemischer Hinsicht zu einer natürlichen Körperklasse zu vereinigen, wenn auch ihr Bau im einzelnen oft noch nicht näher bekannt ist. Die chemische Untersuchung der Gerbstoffe wird durch mehrere Umstände erschwert, so durch ihre kolloide Natur, durch ihre leichte Oxydierbarkeit und durch ihr Auftreten in Form schwer trennbarer Mischungen. In der Kalischmelze liefern viele Gerbstoffe Protocatechusäure.

Indessen sind auch hier neuere Fortschritte zu verzeichnen, besonders durch die Arbeiten von A. G. PERKIN. Mehr spekulativer Art sind die Auseinandersetzungen NIERENSTEINS, nach dessen Ansicht sich die eigentlichen Gerbstoffe von einer **Tannon** benannten Grundsubstanz, $C_6H_5 . CO . O . C_6H_5$, herleiten. Die Carbonylgruppe soll tannophor sein, und die tannoide Eigenschaft, Leim zu fällen, wird der Carboxylgruppe zugeschrieben. Eine tannophore CO-Gruppe enthalten auch die Glucotannoide oder Gerbsäureglucoside, welche sich jedoch nicht notwendig von Tannon herleiten (Chem. Ber. **30**, 1617).

Nach neuesten Anschauungen bestehen enge Beziehungen zwischen den Gerbstoffen und gewissen Korkbestandteilen, den sog. **Phellemsäuren**, welch' letztere Kondensationsprodukte von Gerbstoffen und Formaldehyd sein sollen (DRABBLE u. NIERENSTEIN).

Vorkommen. Die Angaben der botanischen Literatur über das Vorkommen von Gerbstoffen sind in der Regel wenig zuverlässig, da sie sich nur auf mikrochemische Reaktionen stützen, welche eine Verwechselung besonders mit mehrwertigen Phenolen nicht ausschließen (Phloroglucin u. a.). Ohne Zweifel sind jedoch die Gerbstoffe äußerst verbreitete und reichlich auftretende Pflanzenprodukte. Obwohl ihre Bedeutung noch recht unklar ist, scheint doch so viel festgestellt zu sein, daß sie nicht weiter am Stoffwechsel teilnehmen, sondern Endprodukte sind, was SACHS zuerst ausgesprochen hat. Er zeigte, daß Gerbstoffe bei der Keimung von Samen, in denen sie sich früher nicht fanden, auftreten können und daselbst zurückbleiben. Verhältnismäßig am reichlichsten treten sie in belichteten Pflanzenteilen auf. In bezug auf ihre Funktion sind verschiedene Ideen geäußert worden, von denen indessen noch keine über die Grenze des Hypothetischen geht. Gewöhnlich sind die Gerbstoffe ähnlich wie die Glucoside im Zellsaft gelöst, und

zwar in größeren oder kleineren Vakuolen; meist sind sie über parenchymatische Gewebe, besonders in der Rinde, gleichmäßig verteilt. Gerbstoffidioblasten sind jedoch nicht selten und finden sich z. B. in gewissen Farnkräutern, im *Acorus*-Rhizom, in Blättern von *Musa*, *Saxifraga*, *Parnassia*, *Sedum*. Diffus kommen Gerbstoffe in folgenden Pflanzengruppen und Pflanzenorganen vor:

Algen: als Gerbstoffvakuolen bei Zygnemaceen und Mesocarpaceen, in kleinen Tropfen um den Zellkern bei Fucaceen.

Pilze: unbedeutend; am meisten in den perennierenden Fruchtkörpern der Polyporeen. Die Hyphen von *Stereum*-Arten röten sich an der Luft durch die Oxydation von Gerbstoffen.

Moose: z. B. Dicranumgerbsäure in *Dicranum*-Arten.

Gefäßkryptogamen und Gymnospermen: in Rinden und Zapfen.

In höheren Pflanzen: 1. Blätter, oft reichlich. Teeblätter enthalten durchschnittlich 15 Proz., zuweilen bis 25 Proz. Gerbstoff. Bald steigert sich die Menge, bald nimmt sie mit zunehmendem Alter ab; durch Zuckerkulturen nimmt sie zu. — In Sumach (den Blättern von *Rhus coriaria*) finden sich 13 bis 15 Proz. Gerbstoffe. Die Gerbsäuren der Cocablätter kommen in kleinen Vakuolen im Mesophyll vor. In Preißelbeerblättern (5 bis 8 Proz.), in Crassulaceenblättern. In *Echeveria* erhielten Loew und Bokorny mit Ammoniak, Kaffeïn usw. feine Tropfenfällungen in Plasma und Zellsaft („Proteozomen, Aggregation").

2. Rinde: nach den Gallenbildungen der an Gerbstoffen reichste Pflanzenteil. Tropische Bäume und Sträucher, besonders die *Eucalyptus*- und *Acacia*-Arten sowie die Proteaceen Australiens erreichen den höchsten Gerbstoffgehalt (*Eucalyptus leucoxylon* 41 Proz.). *Arbutus unedo* enthält 36,4 Proz., *Ceratonia siliqua* 50 Proz. Geringer ist der Gehalt nördlicherer Laubbäume, z. B. in Eichenrinde meist 9,5 bis 11,5 Proz., seltener 16 bis 20 Proz.

3. Holz: oft recht reichlich, meist im Kernholz, dessen oft dunkle Farbe zum Teil von Gerbstoffen herrührt. Diese können in die Wände eingelagert sein oder die Zellräume ausfüllen oder schließlich sich in Spalten und Rissen absetzen (*Acacia*). „Quebracho colorado" (von *Schinopsis Balansae* und *Lorentzii*) enthält 15,7 Proz. Tannin.

4. Rhizome, besonders bei Polygonaceen (in *Polygonum amphibium* 21,75 Proz.). Rhabarberwurzel enthält nur 2 Proz. Gerbstoffe, das Rhizom der Nymphaeaceen 8 bis 10 Proz.

5. Früchte, welche wegen ihres hohen Gerbstoffgehaltes Handelswaren bilden können, z. B.: *Acacia arabica* „Bablah", *Caesalpinia coriaria* „Dividivi" (30 bis 45 Proz.), *C. brevifolia* „Algarobilla" (68 Proz.), *Quercus aegilops* „Valonia" (36,6 Proz.), Gewürznelke (10 bis 13 Proz.).

6. Gallenbildungen sind die an Gerbstoffen reichsten Pflanzenteile. Chinesische Galläpfel (von *Rhus semialata*) enthalten 57 bis 77 Proz., Aleppogalläpfel (von *Quercus infectoria*) 58 Proz., deutsche Galläpfel (von *Quercus sessiliflora*) weniger (7 bis 32 Proz.).

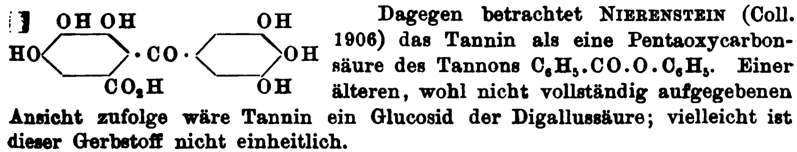
Analyse. Die gewöhnlichen mikrochemischen Proben liefern an und für sich unzureichende Beweise für das Vorkommen von Gerbstoffen. Kaum eine dieser Reaktionen ist eindeutig, und man kann deshalb bei positivem Ausfall der Probe nur dann mit Sicherheit auf die Gegenwart von Gerbstoffen schließen, wenn andere mehrwertige Phenole und derartige Stoffe mit ähnlichen Reaktionen nicht anwesend sind. So wird die bekannte Eisenreaktion auch mit Vanillin, Eugenol und Morphin erhalten. Außer in wässeriger Lösung findet $FeCl_3$ in wasserfreiem Äther gelöst, Verwendung. Auch Ferroammoniumtartrat wird angewandt. Nach MOLL legt man das Präparat 8 bis 10 Tage in konzentrierte Kupferacetatlösung und hierauf in Eisenacetatlösung. — Überosmiumsäure, sowie Silber- und Quecksilbersalze, meist auch FEHLINGsche Lösung, werden reduziert.

Ammoniummolybdat in konzentrierter Salmiaklösung, sowie Natriumwolframat in essigsaurer Lösung liefern mit Gerbstoffen gelbe bis bräunliche Fällungen. SEYDAS Reagens ist eine sehr verdünnte Natriumgoldchloridlösung, welche Gerbstoffe fällt; dasselbe tun Alkalicarbonate, Ammoniak und organische Basen, zuweilen direkt in den Pflanzenzellen.

Quantitative, vollständig exakte Bestimmungsmethoden sind nicht ausgearbeitet; meist werden Gerbstoffe mittels Gelatinelösung oder durch Schütteln mit Hautpulver ausgefällt. Die gebräuchlichste Methode ist diejenige von LÖWENTHAL (s. FRESENIUS Handbuch II), zufolge welcher vor und nach der Ausfällung mit Hautpulver mit Permanganat titriert wird. Dabei entsprechen 34,36 Tle. Tannin 63 Tln. reiner Oxalsäure. In der Praxis begnügt man sich damit, das Trockengewicht vor und nach der Ausfällung festzustellen. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß auch andere mehrwertige Phenole durch Hautpulver gefällt werden (s. Ch. Zbl. 1903, II, 153). Kolorimetrische Bestimmungen mit Eisenchlorid sind versucht worden. Nach einer kürzlich von FELDMANN vorgeschlagenen Methode titriert man den Gerbstoff in Gegenwart von Indigo und Schwefelsäure mit Chlorkalk.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3(3,4,5).CO_2H(1)$. In Galläpfeln und Teeblättern, sowie in zahlreichen Gerbstoffen, aus welchen sie durch Hydrolyse erhalten werden kann. Wurde ferner aus Kork gewonnen. Feine, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Nadeln ($+ 1H_2O$). In alkalischer Lösung leicht oxydierbar. Zersetzt sich beim Erhitzen in CO_2 und Pyrogallol.

Gallusgerbsäure, Tannin, eine farblose, amorphe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Masse, ist ein sehr verbreiteter Gerbstoff. Bildet den Hauptbestandteil der gewöhnlichen Galläpfel (*Quercus infectoria*) und der chinesischen Galläpfel (*Rhus semialata*). Ferner in Teeblättern, in Sumach (S. 96), in Blättern und im Holz von Kastanien usw. Tannin hat kolloide Eigenschaften und liefert ein in Kali schwer lösliches Bleisalz. Wird zu Gallussäure hydrolysiert, welche ihrerseits durch Wasser entziehende Mittel in Tannin übergeführt wird, weshalb man Tannin gewöhnlich als Anhydrid zweier Moleküle Gallussäure ansieht, somit als eine Digallussäure nebenstehender Konstitution (SCHIFF):



Dagegen betrachtet NIERENSTEIN (Coll. 1906) das Tannin als eine Pentaoxycarbonsäure des Tannons $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$. Einer älteren, wohl nicht vollständig aufgegebenen Ansicht zufolge wäre Tannin ein Glucosid der Digallussäure; vielleicht ist dieser Gerbstoff nicht einheitlich.

Ellagsäure ist ebenfalls ein allgemeines Pflanzenprodukt, welches teils in nebenstehender Zusammensetzung, teils in der Hydratform als Ellagensäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$, sich besonders in solchen Samen und Früchten findet, welche frei von Quercetin und damit verwandten Stoffen sind (PERKIN, vgl. Kap. 13), z. B. Dividivi (Früchte von *Caesalpinia coriaria*), *C. brevifolia* und *Terminalia*. Ellagsäure findet sich ferner in Eicheln von *Quercus aegilops*, in *Phaseolus*-Früchten, in der Rinde von Eiche, Fichte, Granatapfelbaum, in Quebracho-Holz, in den Blättern von *Arctostaphylos*, *Haematoxylon* und *Coriaria myrtifolia*. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Fluoren (Diphenylenmethan). Durch Oxydation von Gallussäure mit Kaliumpersulfat erhielt A. G. PERKIN Ellagsäure neben einem gelb gefärbten Oxyderivat, Flavellagsäure, $C_{14}H_6O_9$ (J. chem. Soc. **89** [1906]).

Eichenrindegerbsäure, $C_{17}H_{16}O_9$, nebst der vorigen in Eichenrinde, bis 22 Proz. Bei der Hydrolyse entsteht nur Gallussäure, kein Zucker.

Kaffeegerbsäure soll nach NIERENSTEIN nebenstehende Konstitution besitzen und somit ein Glucosid des Lactons der Kaffeesäure sein. Das Vorkommen wurde S. 93 angegeben.

Fabianagerbsäure im Holz von *Fabiana imbricata*, steht, wie aus der Formel zu ersehen, der vorhergehenden Säure nahe; ebenso **Sorbitannsäure** in Vogelbeeren und **Tabakgerbsäure**. Sämtliche sind Glucotannoide (siehe unten).

Chinagerbsäure in der Chinarinde gibt bei der Hydrolyse Chinarot und ebenfalls Zucker.

Glucogallin, $C_{13}H_{16}O_{10}$, ein kristallisierendes Glucosid im Rhabarberrhizom, wird in Gallussäure und Glucose gespalten.

Tetrarin, $C_{32}H_{32}O_{12}$, ein anderes in dem Rhabarberrhizom vorkommendes Gerbstoffglucosid, liefert bei der Hydrolyse Glucose, Gallussäure, Zimtsäure und den Aldehyd Rheosmin, $C_{10}H_{12}O_2$ (GILSON).

Eichenholzgerbsäure soll ein Digallussäuremethyläther sein.

ETTI hat ferner eine Menge von Gerbsäuren untersucht, die eine Serie homologer Körper bilden sollen (Wien. Sitz.-Ber. **98**).

Catechin, $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$, der kristallisierende Bestandteil im Catechu aus dem Kernholz von *Acacia catechu* und der fast ausschließliche Bestandteil von Gambir (aus *Uncaria gambir*), hat nach VON KOSTANECKI und LAMPE wahrscheinlich nebenstehende Konstitution (Chem. Ber. **39**, 4007). Liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, in der Kalischmelze Protocatechusäure und Phloroglucin. Holz wird durch Catechin und Salzsäure rot gefärbt (Phloroglucinreaktion). Nach PERKIN existieren mehrere Catechine.

Catechugerbsäure ist ein Phlobaphenderivat des Catechins, mit welchem es in Catechu angetroffen wird.

Kinogerbsäure in Kino (von *Pterocarpus marsupium*).

Cyanomaclurin (aus *Artocarpus integrifolia*) enthält nach PERKIN einen Resorcinring statt des sonst gewöhnlichen Brenzcatechinringes.

Die übrigen Gerbsäuren sind wenig bekannt. Man hat versucht, die Gerbstoffe zu systematisieren, z. B. in

1. Methylderivate und anhydridartige Komplexe von Gallussäure oder Ellagsäure;

2. Oxydationsprodukte der vorigen Gruppe: Ketongerbsäuren;

3. glucose- oder phloroglucinhaltige Gerbstoffe: Glucotannoide und Phloroglucotannoide. Unsere Kenntnis des chemischen Baues der Gerbstoffe ist jedoch noch zu unvollständig, als daß eine rationelle Einteilung durchgeführt werden könnte.

Gerbstoffe können schließlich alicyklische Säuren enthalten. Eine solche, die **Cyclogallipharsäure**, $C_{20}H_{34}(OH).CO_2H$, hat KUNZ-KRAUSE aus Galläpfeln isoliert. Sie erinnert an die Cyclohexencarbonsäuren.

Zu den Gerbstoffen werden auch die roten Sekrete der Anthocyanbehälter gewisser Leguminosen und Fumariaceen gerechnet (ZOPF). Diese Sekrete sollen konzentrierte Gerbsäurelösungen sein, welche einen gelben oder roten Farbstoff enthalten.

Flechtensäuren.

Aus dem Thallus der Flechten hat man eine beträchtliche Anzahl in Wasser wenig oder nicht löslicher Stoffe von Säurecharakter isoliert, welche oft zugleich Farbstoffe sind. Dieselben werden mit einem gemeinsamen Namen Flechtensäuren genannt, und die eingehenden Untersuchungen von ZOPF, HESSE, WIDMAN und PATERNÒ haben in mehreren Fällen zur Erkenntnis der Konstitutionsformeln geführt. Größtenteils stellen sie aromatische Substanzen dar, indessen sollen auch mehrere rein aliphatische Flechtensäuren (vgl. Usninsäure) vorkommen. Diese Säuren, welche einen bisweilen nicht unbeträchtlichen Teil von der Masse des Flechtenthallus ausmachen (1 bis 8 Proz. des Trockengewichts), finden sich teils in den Hyphenwänden eingelagert, teils im Lumen der Hyphen, teils als körnige Gebilde an der Oberfläche oder am Rande des Thallus. Verschiedene Flechtenarten und -varietäten enthalten gewöhnlich spezifische Säuren, deren Anzahl sehr groß ist. Etwa 50 davon sind einigermaßen bekannt und noch viel mehr (rund 140) sind durch Namen unterschieden worden; indessen dürfte wohl eine eingehendere Erforschung diese Anzahl reduzieren. Hier können nur einige der gewöhnlichsten und chemisch best untersuchten Säuren angeführt werden.

Vulpinsäure, $C_{19}H_{14}O_5$, der gelbe Farbstoff in *Evernia vulpina*, *Xanthoria parietina* (gewisse Formen) und *Calicium chlorinum*, ist entweder Lacton (I) oder Glycid (II) einer ungesättigten Dicarbonsäure.

```
                                                        O
                                                       / \
I. C6H5—C : C . (OH) . C : C—C6H5       II. C6H5—C : C . C : C—C6H5
        |              |   |                     |         |
        CO ————————————O   CO2CH3                CO2H      CO2CH3
```

Homologe der Vulpinsäure sind gefunden in *Physcia medians* u. a. Arten, andere mit dieser verwandte Säuren in z. B. *Rhizocarpon geo-*

graphicum; eine Oxyvulpinsäure in *Evernia pinastri* und *E. juniperina.*

Usninsäure, $C_{18}H_{16}O_7$, eine der verbreitetsten Flechtensäuren; gefunden in zahlreichen Gattungen und Arten (*Usnea* 2 bis 3 Proz., *Cladonia*, *Ramalina*, *Evernia prunastri*, *Lecanora*, *Parmelia conspersa* u. a.). Kleine hellgelbe Nadeln, löslich in warmem Äther, nicht in Wasser. Die Säure kommt in optisch-aktiven Modifikationen, sowie inaktiv vor, und die relativen Mengen dieser Isomeren wechseln bei den einzelnen Flechtenformen. Durch Erhitzen entsteht unter Kohlensäureverlust Decarbousninsäure, $C_{17}H_{18}O_6$. Nach WIDMAN (Ann. 310, 324) ist die Usninsäure ein aliphatisches Derivat der Acetessigsäure:

```
          CO . O                                   OH
          |    |                                   |
CH3.CO.C:C.C:C.CH.C8H11   -->   CH3.CO.CH:C.C:C.CH.C8H11
       |    | |                            |  | |
       O . OC CO2H                         O . OC CO2H
        Usninsäure                       Decarbousninsäure
```

Atranorin oder **Atranorsäure,** $C_{19}H_{18}O_8$, zuerst gefunden in *Lecanora atra*, ist gleichfalls sehr häufig in Flechten (*Cladonia rangiferina*, woraus sie am besten gewonnen wird, ferner *Stereocaulon vesuvianum*, *Evernia*, *Parmelia*-Arten usw.). Bildet farblose, glänzende Prismen und ist ein Lactonsäureester, welcher sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Bei größerem Atranoringehalt färbt sich deswegen der Flechtenthallus mit Kali gelb. Bei der Hydrolyse mit heißem Alkohol entsteht β-Orcincarbonsäuremethylester (Physcianin) und Hämatommsäureester. Die Konstitution ist demgemäß folgende:

```
 OH CH3               O─┐               HO CH3          CH2──O
H<      >O.CH2.O<      >CO   -->   H<      >OH  +   O<      >CO2C2H5
 CH3 CO2CH3         CH3 OH           CH3 CO2CH3        CH3 OH
     Atranorsäure                β-Orcincarbonsäure-   Hämatommsäure-
                                      ester                ester
```

Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, ist wie Atranorin ein Orcinderivat. Nach der Hydrolyse wird sie von Ammoniak rot gefärbt zufolge eintretender Orceïnbildung (Orseillebereitung):

$$\underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + NH_3 + 3\,O = \underset{\text{Orceïn}}{C_7H_7NO_3} + 2\,H_2O.$$

Lecanorsäure findet sich in mehreren Arten der Gattungen *Roccella* (teilweise als der Erythritester Erythrin) *Lecanora*, *Variolaria* usw., und besitzt wahrscheinlich die Konstitution:

```
     CH3          OH
   <      >O CO <      >CH3.
 OH   CO2H      OH
```

Beim Kochen mit Baryt entsteht Orcin und Orsellinsäure (s. diese) nebst Kohlensäure. Läßt man die mit Ammoniak behandelte Lecanorsäure an der Luft in Gegenwart von Pottasche und Kalk vergären, so bildet sich eine mit Orceïn verwandte, stickstoffhaltige Substanz, Lackmus, deren Anwendung als Indicator allgemein bekannt ist. In freiem Zustand ist Lackmus rot, die Alkalisalze sind blau.

Der Hauptbestandteil in Lackmus ist Azolithmin, $C_7H_7NO_4$. Die Homofluoresceïnprobe von SCHWARZ besteht in einer Rotfärbung, welche Lecanorsäureextrakte beim Erhitzen mit Chloroform und Kali erfahren.

Physcion, der gelbe, früher Chrysophansäure benannte Farbstoff in *Xanthoria parietina* und einigen anderen Formen, soll ein Anthracenderivat sein von der Zusammensetzung $C_{15}H_9O_4.OCH_3$.

Vgl. W. ZOPF, Die Flechtenstoffe usw., Jena 1907.

Kap. XIII. Die Pyron-, Xanthon- und Flavongruppen.

Hierher gehört eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Pflanzenprodukten, nämlich teils einige Säuren, welche meist an Alkaloide gebunden sind, teils mehrere gelbe Farbstoffe, welche sich als Glucoside im Gewebesaft der Rinde, Früchte und Blätter gelöst finden oder in verholzten Zellwänden abgelagert sind. Sie enthalten alle einen gemeinsamen Kern von chinoider Struktur, einen γ-Pyronring:

```
      O
     / \
   HC   CH
   ||   ||
   HC   CH
     \ /
      CO
```

Bemerkenswert ist, daß das Sauerstoffatom des Pyronkerns leicht gegen die Imingruppe =NH ausgetauscht werden kann, wobei stickstoffhaltige Ringe, zunächst Pyridon- und hieraus möglicherweise Pyridinkerne entstehen. Da letzterer in den Alkaloiden vorkommt, ist eine natürliche Alkaloidsynthese aus den Pyronverbindungen nicht ausgeschlossen.

α-Pyronringe können ihrerseits durch Kondensationen aus aliphatischen Säuren entstehen, wie aus der v. PECHMANNschen Synthese der Cumalinsäure aus 2 Mol. Äpfelsäure hervorgeht:

```
      HO.CH.CO₂H                 HOCH
I.       |              —>        ||
       CH₂.CO₂H                  CH.CO₂H
      Äpfelsäure           Oxymethylenessigsäure

                                           C.CO₂H
      HO.CH            HC.CO₂H        HC⁄   ⁀CH
II.    ||        +      ||       =     ||     |      + 2 H₂O
      CH.COOH          HO.CH          HC\    /O
                                           CO
                                      Cumalinsäure
```

Cumalinsäure ist eine α-Pyroncarbonsäure.

A. Pyronderivate.

In den Pflanzen sind aufgefunden:

```
        O
       / \
  HO₂CC   CCO₂H
     ||   ||
     HC   CH
       \ /
        CO
```

Chelidonsäure, eine γ-Pyrondicarbonsäure, welche nebst Äpfel- und Bernsteinsäure im Milchsaft der Blätter von *Chelidonium majus*, ferner an Alkaloide gebunden in *Veratrum*-Rhizomen vorkommt.

Meconsäure, $C_6H_4O_7$, Oxypyrondicarbonsäure, im Milchsaft der Papaveraceen.

Podophyllin aus *Podophyllum*-Rhizomen ist eine Mischung dreier Pyronderivate:

Podophyllotoxin, $C_{15}H_{14}O_6$, geht durch Behandlung mit Alkali über in **Podophyllinsäure,** $C_{15}H_{16}O_7$, amorph.

Pikropodophyllin ist kristallinisch und soll ein Lacton der vorhergehenden Säure sein.

Podophyllinsäure — Pikropodophyllin

B. Xanthonderivate.

Alle Verbindungen, welche dieser und der nächsten Körperklasse angehören, können von einer gemeinsamen Muttersubstanz, Chromon, abgeleitet werden, in welcher der Pyronring mit einem Benzolring kombiniert ist:

Besonders v. Kostanecki und seine Mitarbeiter haben sich um die Erforschung der Xanthon- und Flavonfarbstoffe großes Verdienst erworben. Die Ähnlichkeit mit den Anthrachinonfarbstoffen (Kap. IX) erklärt sich durch die gleichartige Konstitution des Xanthon- und des Anthrachinonringes:

$$C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_4 \qquad C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4.$$

Der Xanthonring läßt sich synthetisieren durch Kondensation von Salicylsäure mit Phenolen oder mit einem zweiten Molekül Salicylsäure:

$$C_6H_4{<}{}^{OH}_{CO_2H}\ {}^{HO}_{HO_2C}{>}C_6H_4 = C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_4 + CO_2 + 2H_2O,$$

2 Mol. Salicylsäure — Xanthon

ferner durch Kochen von Salol (Salicylsäurephenylester):

$$C_6H_4{<}{}^{OH}_{CO_2}{-}C_6H_5 = C_6H_4{<}{}^{O}_{CO}{>}C_6H_4 + H_2O.$$

Euxanthinsäure, „Piuri" oder Indisch-gelb, tritt im Kuhharn nach der Verfütterung von Mangoblättern *(Mangifera indica)* auf und ist eine Verbindung zwischen Glucuronsäure und Euxanthon (2,8-Dioxyxanthon):

Der Bestandteil der Mangoblätter, welcher die Bildung von Euxanthinsäure verursacht, ist nicht bekannt.

Gentisin im Rhizom von *Gentiana lutea* ist ein Monomethyläther des 1,3,7-Trioxyxanthons. Färbt nach dem Beizen ziemlich schwach.

Datiscetin, wahrscheinlich 3,4-Dimethyläther des 1,2,3,4-Tetraoxyxanthons, ist ein Spaltprodukt des in der Wurzel von *Datisca cannabina* gefundenen Glucosids Datiscin, $C_{21}H_{24}O_{11} + 2\,H_2O$, welches außerdem Rhamnose enthält.

Rhamnocitrin, in den Früchten von *Rhamnus cathartica*, soll auch ein Xanthonderivat sein; die Konstitution ist jedoch nicht sicher festgestellt. Gelber Farbstoff, dessen alkalische Lösung grün fluoresciert.

C. Flavonderivate.

Gelbe Stoffe, welche als Pflanzenprodukte bedeutend allgemeiner vorkommen als die Xanthonverbindungen. Die Stammsubstanz ist Flavon, ein Phenylchromon von der Zusammensetzung

$$C_6H_4\begin{cases} O - C.C_6H_5 \\ \quad\quad\;\, \| \\ CO - CH \end{cases}$$

Flavon läßt sich darstellen aus Benzoësäure und o-Acetophenon durch Reduktion des entstandenen Produkts mit HJ (v. Kostanecki). Ähnlich wie die Pyrone geben die Flavonverbindungen Additionsprodukte mit Mineralsäuren. Diese Verbindungen des vierwertigen Sauerstoffs werden jedoch schon durch Wasser quantitativ zerlegt und eignen sich infolgedessen vorzüglich zur Abscheidung und Bestimmung der Flavonkörper. Andere gelbe Farbstoffe, Xanthone und Ketone, liefern diese Reaktion nicht.

In den Pflanzen trifft man gewöhnlich Oxyflavone von Phenolcharakter. Dieselben sind in Wasser unlöslich, reduzieren ammoniakalische Silberlösung und geben mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung; Tetra- und Pentaoxyderivate sind die verbreitetsten. In der Natur kommen sie meist in Glucosiden vor, oft an Rhamnose gebunden.

Unsere Kenntnis der hierhergehörigen Farbstoffe ist durch die Arbeiten von A. G. Perkin jun. und von Herzig bedeutend erweitert worden.

Flavonderivate mit zwei benachbarten Hydroxylen — Quercetin, Myricetin und Fisetin —, sowie außerdem Morin, sind kräftige Farbstoffe für gebeizte Gewebe. In Gegenwart von Alkaliacetat geben sie gelbe Lacke.

Mit Phloroglucin, sowie mit Anilinnitrat und salpetriger Säure geben Flavonderivate einen zinnoberroten Niederschlag.

a) Verbindungen mit hydroxyliertem Pyronkern: Derivate des Oxyflavons Flavonol,

4 O 5′ 4′ 3 3′ 1′ 2′ 2 OH 1 O

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, 1,3,3′,4′-Tetraoxyflavonol, ein sehr verbreiteter Pflanzenfarbstoff, welcher nativ sowohl in freier Form vor-

kommt, als auch in Glucosiden an verschiedene Zuckerarten gebunden. Freies Quercetin kommt unter anderen in den Früchten von *Rhamnus*-Arten und *Hippophaë* vor, in der Rinde von *Cotinus coggygria* und *Pirus malus*, in Blättern von *Vitis* und *Aesculus*, in den Blüten von *Prunus spinosa*, *Cornus*, *Delphinium*, *Cheiranthus cheiri* u. a. Unter den Quercetinglucosiden ist Quercitrin oder Quercetinrhamnoseäther am besten bekannt; es findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* („Quercitron"), wahrscheinlich auch in *Aesculus*, und enthält zwei Rhamnosereste.

Die Blütenknospen von *Capparis*, ferner *Sophora japonica* und *Ruta*blätter enthalten ein Quercetinglucosid, Rutin, welches bei der Spaltung 3 Äqu. Rhamnose liefern soll. Violaquercitrin (aus *V. tricolor β arvensis*) enthält sowohl Rhamnose wie Glucose, und im Myrtikolorin der *Eucalyptus*-Blätter soll sich auch Galactose finden. In den Blättern der Ericaceen scheinen Quercetinglucoside recht allgemein zu sein. Globulariacitrin (aus den Blättern von *G. alypum*) ist ein Glucoserhamnoseäther des Quercetins von der Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{16}$.

Quercetin bildet ein citronengelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches, in warmem Alkohol leicht lösliches Pulver. Die Konstitutionsformel ist durch die Synthese v. Kostaneckis festgestellt.

Rhamnetin, ein Quercetinmonomethyläther (methyliert am Pyronkern) bildet mit Rhamninose (S. 54) das Glucosid Xanthorhamnin in der Rinde mehrerer *Rhamnus*-Arten.

Isorhamnetin, isomer mit dem vorigen, ist der 4'-Methyläther des Quercetins und findet sich mit diesem in den Blüten von *Cheiranthus* und *Delphinium*. Ein Quercetinmethyläther kommt ferner in *Tamarix africana* und *T. gallica* vor.

Rhamnazin, ein Dimethyläther des Quercetins, ist Bestandteil eines noch nicht isolierten Glucosids in den Steinfrüchten von *Rhamnus infectoria*, *Rh. tinctoria* und anderen Arten.

Morin, 1,3,3',5'-Tetraoxyflavonol, eingelagert in den Zellwänden des Kernholzes von *Maclura tinctoria* und von *Artocarpus integrifolia*. Gibt bei der Kalischmelze nicht wie das isomere Quercetin Protocatechusäure, sondern 2,4-Dioxybenzoësäure.

Kämpferol, 1,3,3'-Trioxyflavonol, in den Blüten von *Delphinium consolida* und *Prunus spinosa*; der 3'-Methyläther wird als **Kämpferid** bezeichnet und findet sich im Rhizom von *Alpinia* zusammen mit:

Galangin, 1,3-Dioxyflavonol, sowie dessen Methyläther.

Scutellareïn, vielleicht identisch mit Kämpferol, entsteht bei der Spaltung eines Glucosids, Scutellarin, $C_{21}H_{20}O_{12} + 2^1/_2 H_2O$, welches in der Epidermis der Blätter von *Scutellaria*-, *Galeopsis*- und *Teucrium*-Arten reichlich vorkommt.

Robinin, ein Glucosid in den Blumen von *Robinia pseudacacia*, ist der Rhamninoseäther eines dem Kämpferol wahrscheinlich nahestehenden Flavonderivates.

Myricetin, 2-Oxyquercetin, ist bis jetzt gefunden in der Rinde von *Myrica nagi*, sowie in *Pistacia lentiscus* und in *Cotinus*.

b) Flavonderivate mit nicht hydroxyliertem Pyronkern:

Chrysin, 1,3-Dioxyflavon; zusammen mit dem Methyläther **Tectochrysin** in *Populus*-Knospen. Hellgelbe Nadeln. Diese und die folgende Verbindung färben nach vorhergehender Beizung, jedoch ziemlich schwach.

Apigenin ist ein Oxychrysin (1,3,3'-Trioxyflavon), welches mit 1 Mol. Apiose (S. 45) und 1 Mol. Glucose ein in Umbelliferen verbreitetes Glucosid Apiin bildet. Vielleicht ist auch Vitexin im Holz von *Vitex litoralis* ein Apigeninglucosid.

Luteolin, 1,3,3',4'-Tetraoxyflavon, bildet den schon von CHEVREUL dargestellten Farbstoff in *Reseda luteola* und ist außerdem in den Blättern von *Digitalis purpurea* („Digitoflavon") und in *Genista tinctoria* gefunden worden. Isomer mit Kämpferol (Scutellareïn, s. oben).

Luteolin-3-methyläther; als Glucosid im Petersilienkraut.

Lotoflavin, 1,3,3',5'-Tetraoxyflavon, isomer mit Luteolin, bildet in Verbindung mit einem Cyanhydrinrest das Nitrilglucosid Lotusin in *Lotus arabicus*.

Die oben angeführten Oxyflavone können alle als Phloroglucinderivate betrachtet werden. Dagegen leiten sich die folgenden von Resorcin ab.

Buteïn, $C_6H_3(OH)_2 . CO . CH:CH . C_6H_3(OH)_2$, besitzt keinen geschlossenen Pyronring, enthält aber die chromophore Gruppe $=\dot{C}.CO.\dot{C}=$ und ist gelb gefärbt. Sein Isomeres:

Butin, 3,3',4'-Trioxydihydroflavon, ist dagegen farblos, da hier ein hydrierter Pyronring vorliegt. Die beiden Körper kommen in den Blüten von *Butea frondosa* vor.

Fisetin, 3,3',4'-Trioxyflavonol, ist isomer mit Luteolin und verhält sich zum Quercetin wie Resorcin zum Phloroglucin. Sein Rhamnosid Fustin findet sich im Kernholz von *Cotinus* und *Schinopsis*-Arten („Quebracho colorado"). In *Rhus rhodanthema* kommt auch freies Fisetin vor.

Zur Flavongruppe gehören ferner die längst bekannten Farbstoffe des Fernambukholzes (von *Caesalpinia*-Arten) und des Blauholzes (*Haematoxylon Campechianum*), nämlich Brasileïn und Hämateïn. Das Holz enthält ursprünglich Glucoside der diesen Farbstoffen entsprechenden Leukoverbindungen Brasilin und Hämatoxylin, farblose, kristallisierende Substanzen, welche leicht zwei Wasserstoffatome verlieren und in die oben genannten Farbstoffe übergehen. Hämatoxylin ist ein Oxybrasilin, welches in der Kalischmelze Pyrogallol liefert, während aus Brasilin Resorcin entsteht; aus beiden erhält man daneben Protocatechusäure.

Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, wird dargestellt durch Einleiten von Luft in eine ammoniakalische Lösung von Brasilin. Das Produkt wird mit warmer, verdünnter Essigsäure zerlegt und kann aus Eisessig in glänzenden Blättchen erhalten werden. Löst sich wenig in heißem Wasser mit rosenroter Farbe und gelbroter Fluorescenz. Im amorphen Zustande stellt es eine rotviolette, goldglänzende Masse dar.

Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, wird aus der Leukoverbindung in der oben für Brasileïn angegebenen Weise dargestellt. Aus verdünnter Essigsäure erhält man kleine Kristalle mit grünem Metallglanz, in Wasser (mit dunkelroter Farbe) äußerst schwer löslich, auch schwer löslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien mit purpurroter, in Ammoniak mit braunvioletter Farbe.

Für Hämatoxylin bzw. Brasilin sind gegenwärtig zwei verschiedene Konstitutionsformeln unter Diskussion. PERKIN stellt folgende Formeln auf:

Brasilin　　　　Brasileïn

Eine Stütze für diese Auffassung bildet die Entstehung des Fisetols, eines Spaltprodukts des Fisetins (s. oben) aus Brasilin. v. Kostanecki nimmt dagegen die nachstehende Konstitution an:

Brasilin　　　　Brasileïn

Zweifellos sind auch eine Menge anderer Glucoside und Holzfarbstoffe Flavonderivate; sie können jedoch hier nicht näher besprochen werden, da ihr Bau noch nicht erforscht ist.

Curcumin, der gelbe Farbstoff in den Rhizomen der *Curcuma*-Arten, ist kein Flavonderivat; seine empirische Formel ist noch nicht festgestellt ($C_{14}H_{14}O_4$ oder $C_{21}H_{20}O_6$).

Bixin, $C_{28}H_{34}O_5$, ein roter Farbstoff in den fleischigen Samenschalen von *Bixa orellana*; kristallisiert, wird durch konz. H_2SO_4 blau gefärbt. Es enthält einen Benzolkern, ist aber seiner Konstitution nach unbekannt.

Kap. XIV. Glucoside.

Natürliche Ester der Zuckerarten mit aromatischen Stoffen sind, wie bereits öfter bemerkt worden, häufig vorkommende Pflanzenprodukte. In den meisten Fällen ist die zweite Komponente ein Phenol, ein Phenolalkohol oder eine Phenolsäure; viele andere Glucoside enthalten farbige Derivate sauerstoffhaltiger Ringe, wie z. B. Flavone, oder zusammengesetzter Kerne, wie die Anthrachinonkörper.

Die Glucoside sind meist kristallisierende, in Wasser meist ziemlich leicht lösliche Stoffe von bitterem Geschmack, welche unter der Einwirkung verdünnter, kochender Säuren oder von Enzymen leicht gespalten werden.

Isoliert werden die Glucoside durch Auskochen der getrockneten, pulverisierten Pflanzenteile mit Alkohol oder Äthylacetat und Fällung des ev. konzentrierten Extraktes mit Äther. Ölhaltige Samen werden vorher durch Pressen von Fett möglichst befreit.

Die meisten näher bekannten Glucoside sind schon früher in Zusammenhang mit ihren Spaltprodukten erwähnt worden.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Glucoside von bekannter Konstitution.

Formel	Name	Zuckerkomponente	Aromatische Komponente	Vorkommen
			Phenole:	
$C_{12}H_{16}O_7$	**Arbutin**	d-Glucose	Hydrochinon	Blätter der Ericaceen u. Pirolaceen
$C_{13}H_{18}O_7$	**Methylarbutin**	„	Methylhydrochinon	„ „ „ „ „
	Geïn		Eugenol	Rhizom von *Geum urbanum*
$C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$	**Phloridzin**	„	Phloretin = Phloroglucinester d. p-Oxyhydratropasäure	Wurzelrinde und Knospen der Pomoideen
$C_{21}H_{24}O_9 + 3H_2O$	**Glycyphyllin**	Rhamnose	Phloretin	Stengel von *Smilax glycyphylla*
$C_{50}H_{60}O_{27}$	**Hesperidin**	Glucose + Rhamnose	Hesperitin = Phloroglucinester der Isoferulasäure	Fruchtparenchym, Blätter usw. von *Citrus*; Blätter einiger Rutaceen
$C_{23}H_{28}O_{12}$	**Isohesperidin (Naringin)**	Rhamnose	Phloroglucinester der p-Cumarsäure	*Citrus decumana*
			Phenolalkohole:	
$C_{13}H_{18}O_7$	**Salicin**	d-Glucose	Saligenin = Salicylalkohol	Vorzugsweise Rinde von *Salix* u. *Populus*
$C_{20}H_{22}O_8$	**Populin**	„	Benzoylsaligenin	*Populus, Salix cinerea*
$C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$	**Coniferin**	„	Coniferylalkohol	Cambialsaft der Nadelbäume
$C_{17}H_{24}O_9$	**Syringin (Ligustrin)**	„	Syringenin = Methoxyconiferylalkohol	Rinde usw. der Oleaceen *Syringa, Ligustrum, Jasminum*
			Phenolaldehyde:	
$C_{13}H_{16}O_7$	**Spiraeïn**		Salicylaldehyd	*Spiraea*
$C_{13}H_{16}O_7$	**Salinigrin**		m-Oxybenzaldehyd	Rinde von *Salix discolor*
	Glucovanillin	„	Vanillin	Wurzel von *Avena sativa*, Asa foetida, wohl auch in *Vanilla*, *Nigritella*-Blumen, Spargel, Maté
			Phenolketone:	
$C_{14}H_{26}O_{13}$	Iridin	Glucose	Irigenin, ein Diketon $C_{18}H_{16}O_8$, spaltbar in Methoxyphloroglucin, Ameisensäure u. Iridinsäure	Rhizom von *Iris florentina*

Formel	Name	Zuckerkomponente	Aromatische Komponente	Vorkommen
			Phenolsäuren:	
$C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$	**Betulin (Gaultherin)**	Glucose	Methylsalicylat	Rinde von *Betula lenta*, *Fagus*-Hypocotyl, *Monotropa*, *Ulmaria*-Blüten
$C_{15}H_{16}O_8$	**Kaffeegerbsäure**	„	Lacton der Kaffesäure (3,4-Dioxyzimtsäure)	Früchte, Blüten und Blätter von *Coffea*; Maté *(Ilex paraguariensis)*, *Strychnos*-Beere
$C_{16}H_{17}O_9$	**Fabianagerbsäure** (u. a. Glucotannoide)	„	Lacton von Methoxykaffeesäure	Holz von *Fabiana imbricata*
$C_{13}H_{16}O_{10}$	**Glucogallin**	„	Gallussäure	Rhabarberrhizom
$C_{32}H_{32}O_{12}$	**Tetrarin**	„	„ , Zimtsäure, Rheosmin	„
$C_{15}H_{16}O_8$	**Skimmin**		Umbelliferon (4-Oxycumarin)	*Skimmia japonica*
$C_{15}H_{16}O_9$	**Daphnin**	„	Daphnetin (3,4-Dioxycumarin)	Rinde von *Daphne*
$C_{15}H_{16}O_9$	**Äsculin**	„	Äsculetin (4,5-Dioxycumarin)	Rinde von *Aesculus*
$C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$	**Scopolin**		Äsculetin-β-methyläther	Rhizom v. *Scopolia japonica*, *Atropa belladonna*, *Fabiana imbricata*
$C_{16}H_{18}O_{10}$	**Fraxin (Paviin)**		Fraxetin = Methoxydioxycumarin	Rinde von *Fraxinus*, *Aesculus*
			Xanthon- und Flavonderivate:	
$C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$	**Datiscin**	Rhamnose	Datiscetin (1,2-Dioxy-3,4-Dimethoxyxanthon)	Wurzel von *Datisca cannabina*
$C_{26}H_{28}O_{14}$	**Apiin**	Apiose + Glucose	Apigenin (1,3,3′-Trioxyflavon)	Kraut von *Petroselinum* u. a. Umbelliferen
$C_{21}H_{22}O_{12}$	**Quercitrin**	2 Mol. Rhamnose	Quercetin (Pentaoxyflavon)	Rinde von *Quercus tinctoria* und *Aesculus*; Hopfen; Tee, *Vitis*-Blätter
$C_{27}H_{30}O_{17}$ (?)	**Violaquercitrin**	Glucose + Rhamnose	Quercetin	*Viola tricolor β arvensis*
$C_{27}H_{28}O_{16}$	**Myrtikolorin**	Galactose	Quercetin	Blätter v. *Eucalyptus macrorhynca*
	Rutin (Sophorin)	3 Mol. Rhamnose	Quercetin	Blätter von *Ruta*, Knospen von *Sophora japonica*, Blütenknospen von *Capparis*

Formel	Name	Zuckerkomponente	Aromatische Komponente	Vorkommen
$C_{27}H_{30}O_{16}$	**Globulariacitrin**	Glucose + Rhamnose	Quercetin	Blätter von *Globularia alypum*
$C_{48}H_{66}O_{29}$	**Xanthorhamnin**	Rhamninose	Rhamnetin (Quercetinmethyläther)	Rinde und Früchte von *Rhamnus*-Arten
	Rhamnazinglucosid		Rhamnazin (Quercetindimethyläther)	Früchte von *Rhamnus infectoria*, *tinctoria* u. a.
	Fustin	Rhamnose	Fisetin (Tetraoxyflavon)	Kernholz von *Cotinus* und von *Schinopsis*
$C_{27}H_{30}O_{14}$	**Kämpferitrin**	2 Mol. Rhamnose	Kämpferol (Tetraoxyflavon)	*Indigofera*
$C_{33}H_{40}O_{19}$	**Robinin**	2 Mol. Rhamnose + 1 Mol. Galactose	Robigenin ($C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$)	Blüten von *Robinia pseudacacia*
			Anthracenderivate:	
	Chrysophan		Chrysophansäure (5,8-Dioxy-1-methylanthrachinon)	Rhabarberrhizom
$C_{21}H_{20}O_9$	**Frangulin**	Rhamnose	Emodin (2,5,8-Trioxy-1-methylanthrachinon)	Rhabarberrhizom, Rinde v. *Rhamnus frangula*
$C_{26}H_{28}O_{14}$	**Rubierythrinsäure**	Glucose	Alizarin (1,2-Dioxyanthrachinon)	Krapprhizom (*Rubia tinctorum*)
$C_{21}H_{20}O_9$	**Rubiadinglucosid**	"	Rubiadin (Methylpurpuroxanthin)	"
	Munjistin	"	Purpuroxanthin-(= 1,3-Dioxyanthrachinon-)carbonsäure	Rhizom von *Rubia cordifolia*
$C_{14}H_{17}O_6N$	**Indican**	"	Indoxyl	*Indigofera tinctoria* u. a. Arten
			Senföle:	
$C_{10}H_{16}O_9NS_2K$	**Sinigrin** (Kaliummyronat)	"	Allylsenföl, Kaliumbisulfat	Samen von *Brassica nigra*
$C_{15}H_{20}O_9NS_2K$	**Gluconasturtiin**	"	Phenyläthylsenföl, Kaliumbisulfat	*Nasturtium officinale*
$C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2$	**Sinalbin**	"	p-Oxytolylsenföl, Sinapinbisulfat (Kap. XX)	Samen von *Sinapis alba*
			Nitrile:	
$C_{20}H_{27}NO_{11}$	**Amygdalin** u. a.	2 Mol. Glucose	Mandelsäurenitril	Samen d. Pomoideen u. Prunoideen

Außer den angeführten Glucosiden ist noch eine große Anzahl anderer isoliert und mit Namen belegt worden, ohne daß ihre Konstitution bisher aufgeklärt worden ist. Sowohl Monocotylen wie Dicotylen enthalten diese Stoffe, welche auch in Nadelbäumen nicht fehlen. Hier sollen einige Familien hervorgehoben werden, welche sich durch Reichtum an Glucosiden auszeichnen.

Pinaceae: **Piceïn**, $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, in Fichtennadeln, liefert Glucose und Piceol, $C_8H_8O_2$, ein einwertiges Phenol (? TANRET, C. r. **119**). **Pinipikrin** in mehreren Arten, liefert 2 Mol. Glucose und 1 Mol. Ericinol, $C_{10}H_{16}O$.

Liliaceae: **Convallamarin** und **Convallarin** (*Convallaria majalis*) enthalten d-Galactose.

Ranunculaceae: **Adonin**, $C_{24}H_{40}O_9$, und **Adonidin** in *Adonis*; **Helleborin** und **Helleboreïn** sind giftige Glucoside im Rhizom von *Helleborus*-Arten.

Leguminosae: **Glycyrrhizin**, in den Ausläufern der *Glycyrrhiza*-Arten und in *Astragalus glycyphyllos*, tritt auch in vielen anderen, systematisch sehr verschiedenen Gattungen auf (*Myrrhis*, *Polypodium*-Rhizomen usw.) und gibt sich durch seinen süßen Geschmack zu erkennen. Glycyrrhizin ist das saure Kalium- und Calciumsalz der Glycyrrhizinsäure, $C_{41}H_{55}O_7(OH)_6(CO_2H)_3$ (TSCHIRCH u. Mitarb.). **Ononin** in der Wurzel von *Ononis spinosa*, **Lupinin** in Keimlingen von *Lupinus luteus*.

Apocynaceae und *Asclepiadaceae*.

Convolvulaceae: **Convolvulin** in den Knollen von *Exogonium purga* enthält die Methylpentosen Rhodeose (S. 44) und Isorhodeose neben Glucose. **Jalapin** (= **Scammonin**) im Milchsaft von *Convolvulus scammonia* und *C. orizabensis*, soll ebenfalls ein aus Rhodeose und Glucose bestehendes Disaccharid, die Scammonose, enthalten, in Verbindung mit komplizierten aliphatischen Oxysäuren bzw. Lactone derselben.

Scrophulariaceae: Die *Digitalis*-Glucoside sind nach KILIANIS Untersuchungen: in den Samen 1. **Digitonin**, $C_{27}H_{44}O_{13}$, welches Digitogenin, Glucose und Galactose liefert; 2. **Digitalin**, welches aus Digitaligenin, Glucose und Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, besteht; 3. **Digitaleïn**, leichter löslich in Wasser. In den Blättern finden sich 4. **Digitoxin**, spaltbar in Digitoxose (S. 43) und Digitoxigenin, welches sich frei in den Samen findet; 5. **Digitophyllin**. — Ferner kommt **Rhinanthin** in mehreren *Rhinanthus*-, *Melampyrum*-, *Pedicularis*-, *Antirrhinum*- und *Euphrasia*-Arten vor.

Rubiaceae: **Chinovin** in der Chinarinde enthält Chinovose (S. 45).

Cucurbitaceae: **Colocynthin** in *Citrullus colocynthis*-Früchten (in älteren, nicht mehr fungierenden Siebröhren); **Elateringlucosid** in *Ecballium*.

Compositae: **Absinthiin**, der Bitterstoff in *Artemisia absinthium*, enthält ein Phloroglucinderivat. **Persicin** in *Chrysanthemum roseum*.

Saponine nennt man eine Reihe amorpher, in Wasser leicht löslicher, giftiger Glucoside, welche im Pflanzenreich äußerst verbreitet sind und zwar, wie alle Glucoside, vorzugsweise im Parenchym der Rinde (von Stamm, Wurzel oder Rhizom) oder der Früchte. Sie liefern seifenartig opalisierende, stark schäumende kolloide Lösungen (daher ihr Name). Von Alkohol werden sie gefällt und können mit Ammoniumsulfat ausgesalzt werden. Ihre vollständige Trennung von den Gerbstoffen ist oft mit Schwierigkeiten verknüpft. Die Saponine scheinen eine homologe Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zu bilden und werden durch Säuren in Glucose oder Galactose und in die in Wasser unlöslichen Sapogenine gespalten, deren Konstitution unbekannt ist.

Saponinlösungen werden durch konz. H_2SO_4 rotgefärbt. Eine blaugrüne Fällung entsteht, wenn Saponin mit gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und Alkohol erwärmt und mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt wird (LAFONS Digitalinprobe). Das beste Extraktionsmittel ist Methylalkohol. Zur quantitativen Bestimmung fällt man mit Baryt, worauf die Baryumverbindung mit Säuren zerlegt wird.

Reich an Saponinen sind die Araceen und Liliaceen (z. B. *Smilax*) die Moraceen, Caryophyllaceen (**Saporubrin** findet sich in der Wurzel von *Saponaria officinalis*), Leguminosen, Rosaceen. Die Rinde von *Quillaja* enthält folgende Saponine bis zu 9 Proz. der Trockensubstanz: 1. **Quillajasäure** wird durch neutrales Bleiacetat gefällt und liefert bei der Hydrolyse Galactose (P. HOFFMANN, Chem. Ber. 36); 2. **Sapotoxin**, $C_{17}H_{26}O_{10}$, wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Ferner sind zu erwähnen die *Polygala*-Saponine, *Aesculus*-Saponin zu 10 Proz. in den Cotyledonen der Roßkastanie, *Sapindus*-Saponin, das reichlich (bis zu 38 Proz.) in den Früchten der *Sapindus*-Arten gebildet wird, die Saponine in den Samen von Theaceen, deren Menge bei *Thea chinensis* und *oleïfera* bis zu 10 Proz. beträgt; die Primulaceen-Saponine Cyclamin u. a., die Saponine der *Verbascum*-Früchte.

Nitrilglucoside sind eine Gruppe von im Pflanzenreiche nicht seltenen Stoffen, welche bei der Hydrolyse neben Zucker stets Cyanwasserstoff (Blausäure) liefern. Obwohl also stickstoffhaltig, sollen sie wegen ihres Zusammenhanges mit den übrigen Glucosiden hier behandelt werden. Die Blausäure ist an eine Aldehydgruppe gebunden, welche manchmal dem Zuckerrest, aber meistens der anderen Komponente angehört. Die Nitrilglucoside sind folglich Cyanhydrine (Kap. II). In Begleitung dieser Glucoside hat man fast stets die entsprechenden Spaltungsenzyme gefunden.

Sehr geringe Mengen von Cyanwasserstoffsäure kann man dadurch nachweisen, daß Papierstreifen, welche in 1-proz. Pikrinsäure- und in 10-proz. Sodalösung getaucht wurden, im Verlauf von 12 bis 24 Stunden eine gelbrote Färbung annehmen.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, ist der am längsten bekannte Repräsentant der Nitrilglucoside und findet sich im Samen der meisten Pomoideen und Prunoideen (mit Ausnahme von Birnen und süßen Mandeln), sowie oft in den Rinden und Blättern dieser Unterfamilien. Samen können bis zu 2,5 Proz. des Glucosides enthalten. Gut kristallisierende, farblose Prismen, F. 200°. Amygdalin wird in Pflanzen vom Enzym Emulsin begleitet, welches die Hydrolyse in 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. HCN und 2 Mol. Glucose bewirkt. Hefeenzyme spalten keine Blausäure ab, sondern die Hydrolyse bleibt bei der Spaltung in 1 Mol. d-Glucose und 1 Mol. l-Mandelsäurenitrilglucosid stehen:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Mandelsäure-nitrilglucosid}}{C_{14}H_{17}NO_6} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Mandelsäurenitrilglucosid ist nach E. FISCHER (Chem. Ber. 28):

$$C_6H_5.CH(CN).O.\underbrace{CH.(CH.OH)_2CH}_{O}.CHOH.CH_2OH$$

Amygdalin wird normal verseift zu Amygdalinsäure, $C_6H_5CH(CO_2H)O$. $C_{12}H_{21}O_{10}$; dieselbe bildet in Verbindung mit Amygdalin das natürliche Glucosid:

Laurocerasin, „amorphes Amygdalin", in der Rinde sowie besonders reichlich in den Blättern und den Blütenknospen von *Prunus padus*. In unreifen Pomoideen-Samen (die reifen enthalten nur Amygdalin).

Prulaurosin, $C_{14}H_{17}NO_6$, ein Isomeres des Mandelsäurenitrilglucosids, ist aus den Blättern von *Prunus laurocerasus* isoliert worden (HÉRISSEY). F. 120 bis 122°. Auch in den Trieben von *Cotoneaster microphylla*.

Sambunigrin ist isomer mit dem vorigen (BOURQUELOT und DANJOU). Während dieses Glucosid bei der Verseifung d-Mandelsäure liefert, wird aus Amygdalin l-Mandelsäure und aus Prulaurosin dl-Mandelsäure erhalten. Jedes der beiden ersteren Glucoside läßt sich durch verdünntes Alkali zu Prulaurosin racemisieren. In *Sambucus nigra*.

Durrhin, $C_{14}H_{17}NO_7$, in jungen Hirsenpflanzen und einigen anderen *Panicum*-Arten, ist ein Glucoseäther von p-Oxymandelsäurenitril („Durrhinsäurenitril").

Phaseolunatin, $(CH_3)_2C(CN).O.C_6H_{11}O_5$, Acetoncyanhydringlucosid, findet sich in der Lima- oder Mondbohne (*Phaseolus lunatus*). In Javaexemplaren hat man höchstens 1 Proz. HCN in Form dieses Glucosides gefunden, in Exemplaren aus der Provence nicht mehr als 0,04 Proz. (GUIGNARD). Ferner in der Rinde von *Manihot utilissima* und in *Linum usitatissimum*

(= **Linamarin**, JORISSEN, Bull. Acad. Roy. Belg. 1891).

Vicianin in den Samen von *Vicia angustifolia* und anderen Leguminosen, gibt 3,2 Proz. Cyanstickstoff. F. 160°. Die Samen liefern 0,075 Proz. HCN (BERTRAND, C. r. **143**).

Gynocardin in den Samen von *Gynocardia odorata* liefert bei der Hydrolyse Glucose und eine Verbindung $C_6H_8O_4$, vermutlich ein Trioxyaldehyd oder -keton (POWER und LEES, Proc. Ch. Soc. **21**).

Lotusin, $C_{28}H_{31}NO_{16}$, im Kraut von *Lotus arabicus*, besteht aus dem Flavonderivat Lotoflavin (S. 105) in Verbindung mit einem Maltosecyanhydrinrest. Gelbe Kristalle; wird begleitet von Lotase, welche Lotusin in 2 Mol. Glucose, HCN und Lotoflavin spaltet. Dieses und andere Nitrilglucoside sind durch die schönen Arbeiten von DUNSTAN und HENRY (Chem. News **131**, **134**, **135** [1900 bis 1902]; Proc. Roy. Soc. **118**, **122**) aufgeklärt worden.

Vgl. ferner LANGE, Arb. a. d. K. Ges.-Amt **25**, sowie die Zusammenstellung von GRESHOFF, welcher 84 HCN-haltige Phanerogamenfamilien und 4 HCN-haltige Pilzfamilien aufzählt. In 43 Gattungen ist Mandelsäurenitril nachgewiesen (Arch. d. Pharm. **244**, 397 und 665). Über Blausäure liefernde Pflanzen siehe auch GUIGNARD, C. r. **143**.

Kap. XV. Terpene und Campherarten.

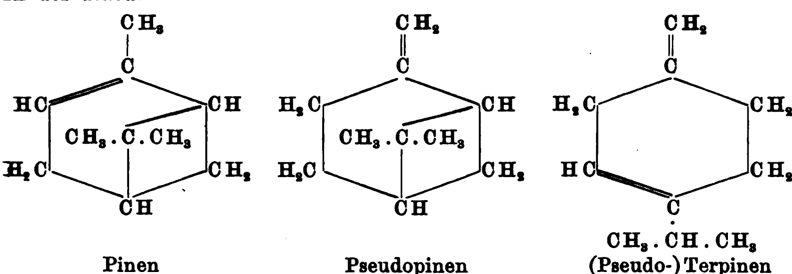
Definition und Eigenschaften. Als Terpene bezeichnet man die in Sekreten der Pflanzen reichlich auftretenden alicyklischen (S. 76) Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. In direktem Zusammenhang mit diesen stehen Hydroterpene, $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Unter Campherarten versteht man sauerstoffhaltige, mit den vorigen verwandte Stoffe (Alkohol- und Ketonderivate) ähnlicher Herkunft. Zu-

folge der empirischen Formel $C_{10}H_{16}$ wurden die Terpene lange als Dihydrocymole betrachtet, bis WALLACH durch seine 1884 begonnenen, für die Terpenchemie grundlegenden Arbeiten zeigen konnte, daß diese Annahme wohl in einigen, aber nicht in allen Fällen Gültigkeit hat. Ausgezeichnete Untersuchungen, besonders von v. BAEYER, BREDT, SEMMLER, BRÜHL, WAGNER, ASCHAN, KOMPPA und W. H. PERKIN haben seitdem das Gebiet der Terpene zu einem der chemisch best erforschten gemacht.

Als unvollständig hydrierte, alicyklische Verbindungen besitzen die Terpene ausgeprägt ungesättigten Charakter. Sie liefern leicht Additionsprodukte, oft gut kristallisierte Stoffe, welche in hohem Grade sowohl die experimentelle Bearbeitung als die theoretische Aufklärung des Gebietes erleichtert haben. In dieser Hinsicht sind am wichtigsten die Verbindungen mit

1. Halogenen und Halogenwasserstoffen: Chloride und Bromide bzw. Hydrochlor- und Hydrobromterpene.
2. Stickstofftri- und -tetroxyd: Nitrosite und Nitrosate.
3. Nitrosylchlorid: Nitrosochloride.

Zwischen den Terpenen besteht, außer Struktur- und Ortsisomerie, auch Stereoisomerie. Die Mehrzahl derselben ist optisch-aktiv. Außerdem entspricht, wie SEMMLER gezeigt hat, den Terpenen mit der Atomgruppierung $CH_3.C\lessdot$ eine Reihe isomerer sogenannter Pseudoterpene mit der Gruppe $CH_2{=}C\lessdot$, und diese beiden Formen begleiten einander in der Natur.



Pinen Pseudopinen (Pseudo-) Terpinen

Die Pseudostruktur soll sich zu erkennen geben durch BAEYERS Terpinenreaktion: Rasche Zerstörung in der Kälte durch BECKMANNS Mischung (6 Tle. Kaliumbichromat, 5 Tle. H_2SO_4 und 30 Tle. Wasser).

Natürliche Terpene sind beinahe stets Öle von ziemlich hohem Siedepunkt; eine Ausnahme bildet das feste Camphen. Mit Wasserdämpfen sind sie unzersetzt flüchtig, aber beim bloßen Erhitzen tritt leicht Polymerisierung und Umlagerung ein. Sie müssen deshalb im Vakuum fraktioniert werden. An der Luft tritt gewöhnlich leicht Oxydation („Verharzung") ein. Sowohl Terpene als Campherarten besitzen einen angenehmen und frisch aromatischen Geruch. Die Campherarten sind fest und sublimierbar, zeigen die chemischen Eigenschaften von Alkoholen und Ketonen und gleichen sonst im wesentlichen ihren Stammkohlenwasserstoffen.

Vorkommen. Terpene und Campherarten sind allgemein verbreitete Pflanzenprodukte und nehmen in bezug auf ihre Menge den ersten Platz unter den Bestandteilen der Pflanzensekrete ein. Zahlreiche in besonderen Sekretbehältern gebildete und angesammelte ätherische Öle sind Lösungen von Campherarten und anderen Stoffen in terpenartigen Kohlenwasserstoffen (Terpenen, Sesqui- und Polyterpenen (vgl. S. 127); Harze und Balsame sind oft Terpenlösungen von Harzsäuren usw. (s. Kap. XVII), und in manchen Milchsäften finden sich mit Terpenen verwandte Kohlenwasserstoffe (Kautschuk). Gewisse Terpene, z. B. Pinen und Limonen, sind in recht vielen ätherischen Ölen nachgewiesen worden.

Die Gymnospermen, sowie gewisse natürliche Gruppen unter den Angiospermen zeichnen sich durch besonders reichliche Sekretion von Terpenen aus: in erster Linie sind hier die Rutaceen zu nennen, sowie die übrigen zu den Geranialen gehörenden Familien, ferner die Myrtaceen und Labiaten, deren Blätter und krautige Teile reich an flüchtigen Ölen sind, sowie die Umbelliferen mit Sekretgängen in der Fruchtwand. Nadelbäume enthalten terpenabsondernde Harzgänge sowohl in den Nadeln wie auch im Holz und in der Rinde von Stämmen und Wurzeln; am harzreichsten pflegt das Holz zu sein. Die verschiedenen Terpentinarten werden aus den Wundsekreten dargestellt, welche aus Schnitten durch Rinde und Cambium der Nadelbäume ausfließen; gewonnen werden sie hieraus entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder in unreinerer Form (die nordischen Terpentinöle) durch Schweelen harzreicher Stämme und Wurzeln. Im letzteren Falle enthält das Terpentinöl außer nativen Terpenen auch noch bei höherer Temperatur gebildete Umlagerungsprodukte derselben.

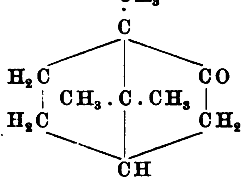
In vielen ätherischen Ölen sind olefinische Campherarten mit offener Kohlenstoffkette (S. 7) gemischt mit alicyklischen Terpenen oder Campherarten, was in bezug auf die Entstehungsweise der cyklischen Pflanzenstoffe von Interesse ist. Die Verwandtschaft zwischen den Terpenen mit offener und denjenigen mit geschlossener Kohlenstoffkette ist nämlich so groß, und die Bildung der letzteren aus den ersteren auch künstlich so leicht durchzuführen, daß kein Zweifel über die genetische Zusammengehörigkeit der beiden Gruppen bestehen kann. Von cyklischen Terpenen ist der Weg offen zu echten aromatischen Körpern, da ja die Oxydation zu Cymol in der Pflanzenzelle keine größeren Schwierigkeiten bieten dürfte.

Isolierung und Bestimmung. Die natürlichen terpenhaltigen Öle sind meist Gemenge sehr vieler verschiedener Kohlenwasserstoffe, sowie ihrer sauerstoffhaltigen Derivate und anderer nicht flüchtigen Bestandteile wie Harzsäuren usw. Soweit diese Stoffe miteinander nahe verwandt sind, kann ihr gleichzeitiges Vorkommen durch ihre große Fähigkeit erklärt werden, ineinander überzugehen. Da solche Umlagerungen und andere Reaktionen zwischen den verschiedenen Gliedern der Gruppe oft außerhalb der lebenden Pflanzen ausgeführt werden können,

so geschehen diese Verwandlungen vermutlich noch viel leichter innerhalb der Pflanzenzelle.

Um die Komponenten des durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Materials zu trennen, kann man feste oder erstarrende Bestandteile durch Ausfrieren entfernen; der Rückstand wird so vollständig als möglich im Vakuum fraktioniert, und die verschiedenen Fraktionen können schließlich chemisch durch Darstellung eines charakteristischen Additionsproduktes gereinigt werden. Dazu leitet man gewöhnlich Halogenwasserstoff, salpetrige Säure, Halogene usw. in die stark gekühlte Lösung der Terpenfraktion in Alkohol, Schwefelkohlenstoff oder einem anderen passenden Lösungsmittel ein. Man läßt das Produkt in der Kältemischung auskristallisieren, befreit es auf Tonplatten von schmierigen Verunreinigungen und kristallisiert um. In gewissen Fällen können die Terpene aus ihren Additionsderivaten regeneriert werden; siehe ferner die speziellen Verbindungen.

Einteilung. Der Systematik der Terpene liegt in erster Linie die *Anzahl doppelter Bindungen* zugrunde. Dieselbe kann ermittelt werden teils durch die Zusammensetzung der Additionsprodukte, teils aus dem Lichtbrechungsvermögen (Refraktion). Der Zusammenhang zwischen der letzteren physikalischen Größe und der Konstitution ist von BRÜHL aufgeklärt worden. Während die eigentlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$, vier Äquivalente Halogene usw. addieren können und folglich *zwei* doppelte Bindungen enthalten, vermögen andere damit verwandte Stoffe nur zwei Äquivalente aufzunehmen, d. h. sie können nur *eine* doppelte Bindung enthalten. Im letzteren Falle muß man zufolge der Zusammensetzung auf eine andere Art intramolekularer Bindung schließen, nämlich auf die *Brückenbindung*, welche zuerst von BREDT angenommen wurde, und zwar in seiner nunmehr definitiv bewiesenen Campherformel:



Wir erhalten dadurch zwei Hauptgruppen von Terpenen, die *monocyklischen* mit einem einfachen, hydrierten Benzolkern, und die *bicyklischen*, bei welchen der genannte Kern durch eine innere Kohlenstoffbrücke entzwei geteilt ist.

Zu den ersteren gehören folgende native Pflanzenstoffe:

Hydroterpene und Terpene: $C_{10}H_{18}$, *Menthen*; $C_{10}H_{16}$, *Terpinen* (?), *Phellandrene*, *Dipenten* nebst den beiden *Limonenen*, *Silvestren*.

Campheralkohole: $C_{10}H_{20}O$, *Menthol*; $C_{10}H_{18}O$, *Terpineol*, *Terpinenol*, *Cineol*, *Origanol*.

Campherketone: $C_{10}H_{18}O$, *Menthon*; $C_{10}H_{16}O$, *Pulegon*; $C_{10}H_{14}O$, *Carvon*.

Ketophenole: $C_{10}H_{16}O_2$, *Buccocampher*.

8*

Bicyklisch sind folgende

Hydroterpene und Terpene: $C_{10}H_{18}$, Salven; $C_{10}H_{16}$, Sabinen, Pinen, Camphen, Pinolen; C_9H_{14}, Santen.

Alkohole: $C_{10}H_{18}O$, Borneol; $C_{10}H_{16}O$, Sabinol, Myrtenol.

Ketone: $C_{10}H_{16}O$, α- und β-Thujon, Fenchon und Japancampher. Zweifelhafte Körper sind nicht berücksichtigt.

Nach einer von WAGNER eingeführten, rationellen Nomenklatur nennt man Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$, d. h. die vollständig hydrierte Grundsubstanz der monocyklischen Terpene, Menthan, die Tetrahydrocymole $C_{10}H_{18}$ Menthene und die Dihydrocymole $C_{10}H_{16}$ Menthadiëne. Die Lage der Doppelbindungen wird gewöhnlich bei den alicyklischen Verbindungen durch ein Δ mit Zifferexponenten nach dem nebenstehenden Schema angegeben. Die Exponenten 1 usw. bezeichnen eine Äthylenbindung im Kern zwischen den Kohlenstoffatomen 1 usw. und dem nächstfolgenden; die Bezeichnung $\Delta^{1(7)}$ bedeutet eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 im Kern und 7 in der Seitenkette.

```
      7
      |
     / \
   6/ 1 \2
   |     |
   5\ 4 /3
     \ /
      |
  10  8  9
```

Außer den eigentlichen Terpenen mit 10 Kohlenstoffatomen rechnet man zu dieser Körperklasse eine Anzahl höhermolekularer natürlicher Kohlenwasserstoffe der gleichen prozentischen Zusammensetzung, es sind dies die Sesquiterpene, Diterpene und Polyterpene mit den Formeln $C_{15}H_{24}$, bzw. $C_{20}H_{32}$, und höhere Multipeln von $C_{10}H_{16}$.

Bildungsweisen. In Rücksicht auf das S. 114 Gesagte sollen hier einige wichtigere Synthesen von Terpenen und Cymol aus aliphatischen Verbindungen angeführt werden.

1. Citral (S. 7) geht über in Cymol unter Einwirkung von saurem Kaliumsulfat (SEMMLER) oder von Schwefelsäure auf die Lösung in Essigäther und Behandlung des Produkts mit Chlorzink (VERLEY).

```
      CH3              CH3              CH3
      :                :                :
      C                C                C
     / \\             / \\             / \\
  H2C   CH   -->   H2C   CH   -->    HC   CH
   |    |           |    |           ||   |
  H2C   CHO        H2C   CH.OH       HC   CH
     \                \  /             \ //
      CH               C                C
      :                :                :
      C(CH3)2          C(CH3)2          CH(CH3)2
    Citral                             Cymol
```

2. Linalool (S. 6) kann durch saures Kaliumsulfat oder verdünnte Säuren in Dipenten und in Terpinen übergeführt werden (BERTRAM u. WALBAUM). Nach TIEMANN u. SCHMIDT (Chem. Ber. 28) findet am Geraniol unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Kälte der gleiche Ringschluß statt.

Die Umsetzung soll in beiden Fällen unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser über das Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3$ führen, welches von letzteren Verfassern als ein dreiwertiger aliphatischer Alkohol aufgefaßt wird, der unter Ringschluß und Wasserverlust in Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, übergehen soll. Aus Terpin entsteht unter weiterer Wasserabspaltung, vielleicht über Terpineol, Dipenten $C_{10}H_{16}$.

Indessen ist es weniger wahrscheinlich, daß das Terpinhydrat die erwähnte Konstitution besitzt — eher dürfte es cyklisch gebaut sein und Kristallwasser enthalten — und dürfte auch nicht als Zwischenprodukt bei der Synthese auftreten. STEPHAN hat später zeigen können, daß Linalool und Geraniol mit Essigsäure oder Ameisensäure Terpineol liefern (J. pr. Ch. 60). Aus dem letzteren entsteht beim Erhitzen mit saurem Natriumsulfat Dipenten:

```
  CH3              CH3               CH3              CH3
  C                COH               C                C
 / \\             /  \              / \\             / \\
H2C  CH          H2C  CH.COR       H2C  CH          H2C  CH
 |   |     -->    |   |      -->    |   |     -->    |   |
H2C  CH2OH       H2C  CH2OH        H2C  CH2         H2C  CH2
  \                \                 \  /             \  /
  CH               CH.COR            CH               CH
  ..                .                 .                .
  C(CH3)2          COH(CH3)2         COH(CH3)2       CH2:C.CH3
 Geraniol       Additionsprodukt     Terpineol        Dipenten
                mit Ameisensäure
```

3. Citronellal (S. 7) liefert durch eine, den Aldolkondensationen entsprechende cyklische Isomerisation mittels Acetanhydrid (nach längerer Zeit auch von selbst) Isopulegol, einen monocyklischen Campheralkohol, welcher durch Oxydation in Isopulegon übergeht. Dieses Keton wird durch Baryt in Pulegon umgelagert (TIEMANN u. SCHMIDT, Chem. Ber. 29 u. 30):

```
    CH3               CH3
    CH                CH
   /  \              /  \
 H2C   CH2         H2C   CH2
  |    |     -->    |    |
 H2C   CHO         H2C   CHOH
   \                 \  /
    CH2               CH
    .                 .
 CH2:C.CH3         CH2:C.CH3
 Citronellal       Isopulegol
```

4. l-Rhodinal, ein aliphatischer Terpenaldehyd $C_{10}H_{18}O$, liefert Menthon, wenn sein Oxim mit Essigsäureanhydrid behandelt wird (BARBIER u. BOUVEAULT, C. r. 122, Bull. Soc. chim. [3] 23 [1900]):

```
    CH3               CH3
    CH                CH
   /  \              /  \
 H2C   CH2         H2C   CH2
  |    |     -->    |    |
 H2C   CHO         H2C   CO
   \                 \  /
    CH                CH
    ..                .
    C(CH3)2           CH(CH3)2
  Rhodinal          Menthon
```

5. Die vollständige Synthese des Terpins, inaktiven Terpineols und Dipentens hat W. H. PERKIN jun. ausgeführt, indem er 2 Mol. β-Jodpropionsäureester und 1 Mol. Natriumcyanessigester kondensierte (J. Chem. Soc. 85 [1904]). Diese Synthese hat großen theoretischen Wert für die Konstitutionsbestimmung des Dipentens und damit verwandter Terpene.

Ungesättigte Terpene lassen sich aus hydrierten Terpenalkoholen durch Wasserabspaltung nach der Xanthogenatmethode darstellen (s. unter Menthen). Die Enzyme, welche im Pflanzenkörper derartige Reaktionen auslösen dürften, sind noch vollständig unbekannt.

A. Monocyklische Hydroterpene, Terpene und Campherarten.

a) Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{20}$ (Menthane) und deren Derivate.

l-Menthon, p-Menthanon-3, $C_{10}H_{18}O$ (mit S. 117 angegebener Konstitutionsformel, oder vielleicht ein leicht in dasselbe sich umlagerndes, isomeres d-Isomenthon), findet sich bis 12 Proz. im amerikanischen, ferner im russischen Pfefferminzöl *(Mentha piperita)*, sowie im ätherischen Öl der Buccoblätter (von *Barosma betulina* und *serratifolia*). Leicht bewegliche Flüssigkeit von mildem Pfefferminzgeruch und bitterem, nicht kühlendem Geschmack, Kp. 208°; $[\alpha]_D = -28{,}2°$ (höchster beobachteter Wert). Diesem vollständig hydrierten Ketoncampher entspricht ein sekundärer Alkohol:

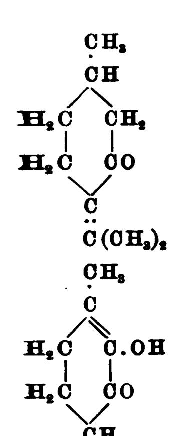
```
       CH3
        ·
       CH
      /  \
   H2C    CH2
    |      |
   H2C    CHOH
      \  /
       CH
        ·
     CH(CH3)2
```

l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$, der kristallisierende Hauptbestandteil im gewöhnlichen und im chinesischen Pfefferminzöl *(Mentha arvensis var. piperascens et glabrata)*. Durchsichtige Kristalle mit frischem Pfefferminzgeruch und kühlendem Geschmack, F. 42°; $[\alpha]_D = -59°\,6'$. Wird zu Menthon oxydiert.

b) Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (Menthene) und deren Derivate.

```
       CH3
        ·
       CH
      /  \
   H2C    CH2
    |      |
   H2C    CH
      \  //
       C
       ·
    CH(CH3)2
```

d-Menthen, $C_{10}H_{18}$, im Thymianöl und wahrscheinlich auch im Pfefferminzöl, Kp. 168° (751 mm); $[\alpha]_D = +116{,}7°$. Reines Menthen kann aus Menthol nach der Xanthogenatmethode gewonnen werden. Man trägt 16 g Natrium in eine kochende Lösung von 100 g Menthol und 60 bis 70 g wasserfreiem Toluol ein, kocht 20 Stunden, und setzt 250 ccm wasserfreien Äther und unter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff zu. Diese Lösung läßt man nun in der Kälte mit Jodmethyl reagieren, erwärmt hierauf einige Stunden, verdünnt sie mit Wasser und befreit sie durch Destillation, schließlich im Vakuum, von Äther und Toluol. Der Rückstand wird in 100 ccm Alkohol gegossen und zur Kristallisation gestellt. Der hierbei entstehende Methylester der Menthylxanthogensäure, $C_{10}H_{19}O.CS.SCH_3$, zerfällt bei der trockenen Destillation in Mercaptan, COS und Menthen (TSCHUGAEFF, Chem. Ber. 32).



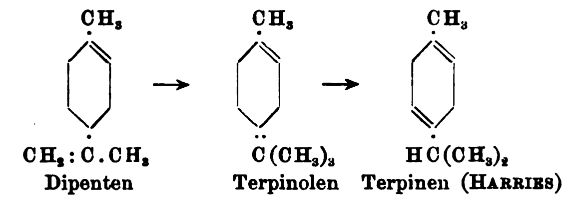
d-Pulegon, $\Delta^{4(8)}$-Menthenon-3, $C_{10}H_{16}O$, macht 80 Proz. des Poleyöls (von *Mentha pulegium*) aus, findet sich außerdem in *Hedeoma pulegoides.* Kp. 221 bis 222°; $[\alpha]_D = +22{,}9°$. Kann aus Citronellal (s. S. 117) dargestellt werden. Läßt sich durch die Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$ nachweisen; dieselbe entsteht unter Einwirkung von Amylnitrit und wenig HCl und kristallisiert unter Blaufärbung der Lösung aus.

Buccocampher, $C_{10}H_{16}O_2$, in den *Barosma*-Arten, ist ein zur Menthengruppe gehörendes Ketophenol von nebenstehender Struktur. Kp. 83 bis 84°, optisch-inaktiv. Löslich in Alkali, reduziert stark, z. B. FEHLINGs Lösung (SEMMLER u. MCKENZIE, Chem. Ber. **39**).

c) Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (Menthadiëne) und deren Derivate.

α) p-Menthadiëne (Derivate des Dihydro-p-xylols).

Terpinen, $\Delta^{1(7),4}$-p-Menthadiën (WALLACH, 1906, s. S. 113), oder $\Delta^{1,4}$-p-Menthadiën (HARRIES, Chem. Ber. **35**, 1169). Nachgewiesen im Majoranöl (*Origanum majorana*) und im Kardamomöl (*Elettaria cardamomum*), jedoch nicht sicher nativ, sondern entsteht vielleicht während der Bearbeitung aus anderen Terpenen; Terpinen ist nämlich das beständigste der Menthadiëne und kann aus Phellandren, Dipenten, Terpinolen, Pinen u. a. gewonnen werden. Kp. 179 bis 181°, inaktiv.



Wird dargestellt durch Schütteln von Terpentinöl (Pinen) mit konz. H_2SO_4 bei 50° und isoliert in Form des wohlkristallisierenden Nitrosites, F. 155°. Kann jedoch daraus nicht wieder gewonnen werden und ist deshalb nicht völlig rein erhalten worden. Wird leicht zerstört durch BECKMANNs Chromsäuremischung, durch welche Terpengemenge von Terpinen befreit werden können.

Terpinolen, $\Delta^{1,4(8)}$-p-Menthadiën (s. oben), entsteht wie Terpinen durch Umlagerung vieler anderer Terpene. Es soll sich auch nativ im Manila-Elemiöl (*Canarium commune*) vorfinden (CLOVER).

α-Phellandren ist eine Mischung von p-Menthadiën-1,5 und der Pseudoform (SEMMLER, 1903). In der Natur finden sich zwei optisch-aktive α-Phellandrene. d-Phellandren kommt am reichlichsten im Fruchtöl des Wasserfenchels (*Oenanthe phellandrium*) vor, ferner im *Schinus*-Öl und im sibirischen Tannenöl (*Abies sibirica*), im Holz von *Caesalpinia sappan*, sowie in kleinerer Menge im Elemi- und Fenchelöl.

Der optische Antipode, das l-Phellandren, ist gefunden im Öl von *Eucalyptus amygdalina*, in den Nadeln von *Picea excelsa* und *Pinus montana*, sowie im Bayöl *(Myrcia acris)*. Ein β-Phellandren, welches kein p-Hydrocymol ist, findet sich im Elemi- und *Foeniculum*-Öl.

Die höchste beobachtete Drehung bei α-Phellandrenen entspricht $[\alpha]_D = 61^0 21'$; die Kohlenwasserstoffe können indessen nicht aus dem Nitrit, dem einzigen wohlkristallisierenden Derivat, wieder gewonnen werden und sind deswegen im reinen Zustande nicht bekannt. Sehr unbeständig, polymerisieren sie sich bei der Destillation, werden durch alkoholische Schwefelsäure zu Terpinen umgelagert und durch Salzsäure in Dipenten übergeführt.

CH_3 · C · H_2C CH · H_2C CH_2 · CH · $CH_2 : C . CH_3$

Dipenten ist ein racemisches, inaktives Terpen, welches durch Mischung der beiden optisch-aktiven **Limonene** entsteht (WALLACH). Alle drei Formen sind sehr verbreitete Naturprodukte. Die Konstitution des Dipentens und damit der Limonene geht unzweideutig aus der S. 117 erwähnten Synthese von PERKIN hervor. Dipenten läßt sich darstellen aus Linalool (S. 6), ferner aus den monocyklischen Terpenalkoholen Cineol und Terpineol und aus Terpinhydrat durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Der Kohlenwasserstoff entsteht ferner durch Polymerisierung des aliphatischen Hemiterpens Isopren (C_5H_8), eines Destillationsprodukts des Kautschuks; daher der Name Dipenten. l-Limonen kann in d-Carvon übergeführt werden, umgekehrt läßt es sich daraus durch die Xanthogenatmethode (S. 118) gewinnen. Mittels P_2O_5 oder konz. H_2SO_4 wird Dipenten in Cymol verwandelt.

Zur Isolierung werden die Hydrochloride durch Kochen mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat gespalten; das Tetrabromid, F. 104 bis 105°, ist charakteristisch und wichtig für die Identifizierung des Dipentens.

d-Limonen, Citren („Hesperiden", „Carven") kommt besonders reichlich im Öl der Pomeranzenschalen und im Kümmelöl vor, woraus es durch fraktionierte Destillation isoliert wird; ferner in einer großen Menge von ätherischen Ölen aus Aurantieen, Umbelliferen und einigen anderen Pflanzen, wie im Citronen-, Bergamott-, Limett-, Neroli-, Petitgrainöl, im Dill-, Sellerie-, Kümmel-, Zimt-, Rauten-, Erigeron- und Kuromojiöl (von *Lindera sericea*). Flüssigkeit von angenehmem Citronengeruch, Kp. 177,5°; höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D = + 125^0 36'$.

l-Limonen ist weniger verbreitet als das vorhergehende. Gefunden in Nadeln und Zapfen der Edeltanne *(Abies alba)*, woraus es am besten dargestellt wird, sowie im russischen Krauseminz- und im amerikanischen Pfefferminzöl; im Terpentinöl von *Picea excelsa* (?). Gleicht seinem Antipoden in allem, außer in der Richtung des Drehvermögens.

Dipenten („Cinen") findet sich, gewöhnlich vermischt mit anderen Terpenen, in vielen flüchtigen Ölen, z. B. im Fichtennadelöl, im Pfeffer-, Cubeben- *(Piper cubeba)*, Muskatnuß-, Kardamom-, Campher-, Zittwer-

samen- (*Artemisia maritima*), Citronell-, Kuromoji- und japanischen Valerianawurzelöl, im Olibanum-, Palmarosa- (*Andropogon schoenanthus*), Bergamott-, Limett-, Fenchel-, Myrten- und Elemiöl, sowie im Öl von *Satureja thymbra*, *Thymus capitatus* und *Solidago canadensis*. Dieses allgemeine Vorkommen steht in Zusammenhang mit der Beständigkeit des Dipentens und seiner Bildung sowohl durch Racemisierung der Limonene als durch Umlagerung anderer Terpene, vor allem Pinen, durch verdünnte Säuren und besonders durch Erhitzen. Dipenten findet sich deswegen im schwedischen, russischen und finnischen Terpentinöl, welche durch Erhitzen von pinenhaltigem Kiefernharz bereitet werden, ferner unter den Destillationsprodukten des Kolophoniums, der Kopale und des Elemiharzes, des Cajeputöls (von *Melaleuca leucadendron*) und des Kautschuks, hier als Kondensationsprodukt des primär entstehenden Isoprens. Indessen geht Dipenten durch alkoholische Schwefelsäure in den noch beständigeren Kohlenwasserstoff Terpinen über (S. 119). Kp. 176°; wird durch Erhitzen polymerisiert.

```
      CH3
       ·
       C
      / \\
  H2C    CH
   |     |
  H2C    CH2
     \  /
      CH
       ·
      C.OH(CH3)2
```

Terpineol, Δ^1-Menthenol-8, $C_{10}H_{17}.OH$, tritt sowohl in aktiver als in racemischer Form auf. dl-Terpineol ist ein Bestandteil des Cajeputöls, die linksdrehende Form findet sich im Niauliöl (von *Melaleuca viridiflora*), die rechtsdrehende im Kardamom- und Majoranöl, im *Levisticum*-Öl, in Apfelsinenschalen und im japanischen Baldrianöl. Alle Formen bilden feste Stoffe von angenehmem Maiglöckchengeruch; F. 35°, Kp. 217 bis 218°. Höchstes beobachtetes Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -117{,}5°$. Entsteht aus Terpin durch Wasserverlust und wird aus Geraniol und Linalool synthetisch erhalten (vgl. S. 117). Ein flüssiges Terpineol ist im Majoran-, Campher-, Kuromoji-, *Valeriana*- und *Erigeron*-Öl gefunden worden.

Origanol, $C_{10}H_{17}.OH$, im Majoranöl; F. 93 bis 96° (SEMMLER, Chem. Ber. 40).

```
  CH3   OH
     \ /
      C
     / \
  H2C    CH2
   |      |
  H2C    CH2
     \  /
      C
     / \
    H    COH(CH3)2
```

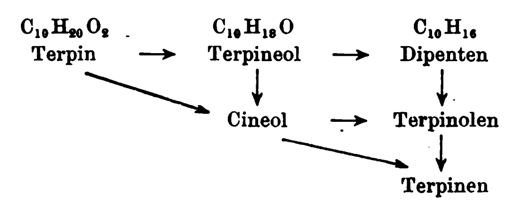
Terpin, p-Menthandiol-1,8, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ein gesättigter ditertiärer Alkohol. Seine Cis-Form entsteht durch Wasseranlagerung an Limonen oder Pinen bei längerer Digerierung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,255 in der Kälte. (Über Cis-Transisomerie vgl. Teil II). F. 104 bis 105°. Absorbiert begierig Wasser und geht in ein gut kristallisierendes Terpinhydrat $C_{10}H_{22}O_3$ über, welch letzteres folglich kaum ein aliphatischer gesättigter Alkohol im Sinne TIEMANNs u. SCHMIDTs sein kann, da nicht wohl angenommen werden kann, daß der Hexamethylenring von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gesprengt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet Terpin bzw. Terpinhydrat Wasser ab und liefert zunächst unter anderem Terpineol und ein damit isomeres inneres Anhydrid des Cis-Terpins.

Außerdem kommt WALLACHs **Terpinenol**, Kp. 212 bis 214°, im Majoran- und Kardamomöl vor. Läßt sich aus Terpinenchlorhydrat und Alkalien darstellen.

```
   CH3
    ·
    C——O
   / \  ¦
H2C  CH2|
 |    | |
H2C  CH2|
   \ /  |
   HC——C(CH3)2
```

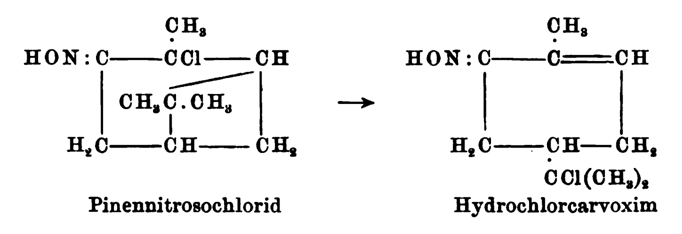
Cineol („Cajeputol“, „Eucalyptol“), $C_{10}H_{18}O$, ist ein recht verbreitetes Pflanzenprodukt. Gefunden im Zittwersamenöl (von *Artemisia cina* und anderen, daher der Name) und als Hauptbestandteil (66 Proz.) im Cajeputöl aus *Melaleuca*-Blättern, ferner im Öl der meisten *Eucalyptus*-Arten, besonders *E. Smithii* und *E. globulus*, in vielen Labiaten, in Lorbeeren, gelben Rüben und Ingwer. Inaktive Flüssigkeit von angenehmem, campherartigem Geruch; Kp. 177°. Dauernde Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure (vgl. oben) führt Cineol in Terpinolen und Terpinen über. Cineol entsteht auch aus Terpineol durch Isomerisierung mittels Oxalsäure oder Phosphorsäure. Gibt mit Halogenwasserstoffen kristallisierende, leicht wieder spaltbare Verbindungen, eine Eigenschaft, welche zur Isolierung des Cineols dient.

Der Zusammenhang zwischen den Terpenen der p-Menthadiën-(Dipenten-)gruppe und den oben erwähnten säurehaltigen Derivaten wird aus folgendem Schema ersichtlich:




```
    CH3
     ·
     C
   // \
 HC    CO
  |     |
 H2C   CH2
    \ /
    CH
     ·
CH2:C.CH3
```

Carvon, p-Menthadiën-6,8(9)-on-2, $C_{10}H_{14}O$, ein zur Dipentengruppe gehörendes Keton, welches im Pflanzenreich in zwei optisch-aktiven Formen vorkommt. d-Carvon (früher Carvol) ist ein wesentlicher Bestandteil des Kümmelöls und findet sich ferner im Dill- und Fenchelöl. l-Carvon findet sich im Krauseminz- *(Mentha silvestris v. crispa)* und Kuromojiöl. Es sind nach Kümmel riechende Flüssigkeiten, welche in starker Kälte erstarren und bei 224° kochen; $[\alpha]_D = 62{,}4°$. Beim Erhitzen geht Carvon in das isomere Phenol Carvacrol über. Die Carvone liefern als Ketone Oxime, welche gut kristallisieren und theoretisch wichtige Synthesen vermitteln, unter anderen den Übergang des Carvons in Dipenten (Limonen), sowie den Übergang der Pinenserie in die Carvonserie. Die letztgenannte Umsetzung geschieht nach folgendem Schema:



Pinennitrosochlorid — Hydrochlorcarvoxim

β) m-Menthadiëne (Derivate von Dihydro-m-xylol).

Silvestren, vermutlich m-Menthadiën-1,8(9), wurde im schwedischen Terpentinöl von ATTERBERG 1877 aufgefunden, kommt ferner im russischen und finnischen Terpentinöl vor. Da es auch direkt aus Kiefernharz durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wurde (ASCHAN, HJELT, Ch. Ztg. 18, 1566), muß es im Sekret der *Pinus*-Arten vorgebildet sein. Nachgewiesen im Harz und Nadelöl von *P. silvestris* und *P. montana* (ASCHAN, Chem. Ber. 39); Kp. 175 bis 176°; $[\alpha]_D = +66{,}3^0$ (höchster bisher beobachteter Wert). Sehr beständig. Kann durch Brom in m-Cymol übergeführt werden.

Silvestren wird in Form des Dihydrochlorids isoliert und wird hieraus durch Kochen mit Anilin oder Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat frei gemacht. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird bei Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 blau gefärbt, eine charakteristische Reaktion, welche keinem anderen nativen Terpen zukommt.

B. Bicyklische Terpene und Campherarten.

a) Verbindungen mit kombiniertem Cyclopropan- und Cyclopentanring[1]).

Vom Bicyclo-[0,1,3]-hexan,

```
     CH—CH₂
   ╱  |      ╲
H₂C   |       CH₂
   ╲  |      ╱
     CH—CH₂
```

leiten sich aller Wahrscheinlichkeit nach die beiden natürlichen Terpenderivate Thujon und Sabinol her (SEMMLER).

```
     CH—CH.CH₃
   ╱  |
H₂C   |     >CO
   ╲  |
     C——CH₂
     ·
    C₃H₇
```

Thujon, $C_{10}H_{16}O$, ein gesättigtes Keton, tritt in zwei optisch-aktiven, stereoisomeren Formen auf, welche jedoch kein optisches Paar bilden. α-Thujon bildet die Hauptmenge des flüchtigen Öles aus den Trieben von *Thuja occidentalis*. In kleinerer Menge ist es in den Ölen von *Artemisia Barrelieri*, *Tanacetum vulgare* und *Salvia officinalis* enthalten. Linksdrehendes Öl; Kp. über 200°, $[\alpha]_D = -10{,}23^0$. Wird durch alkoholisches Kali partiell in die rechtsdrehende Form umgelagert. Diese, β-Thujon oder Tanaceton, stellt die Hauptmenge des Rainfarnöls (von *Tanacetum vulgare*) dar. β-Thujon begleitet außerdem die vorige Form überall, wo diese auftritt, wie z. B. im Salbeiöl („Salveol"), Artemisiaöl („Absinthol") und in geringer Menge im Thujaöl. $[\alpha]_D = +70^0$. Stabiler als die α-Form, in welche β-Thujon jedoch partiell umgelagert werden kann. Die beiden Formen können durch ihre Semicarbazone erkannt werden.

```
     CH—C:CH₂
   ╱  |
H₂C   |     >CHOH
   ╲  |
     C——CH₂
     ·
    C₃H₇
```

Sabinol, $C_{10}H_{15}.OH$, ein ungesättigter sekundärer Alkohol, ist der Hauptbestandteil des Öles von Nadeln und Schößlingen des Sadebaums (*Juniperus sabina*), wo es teils in freier Form, teils esterifiziert auftritt, z. B. mit Essigsäure. Bei 208 bis 209° kochen-

[1]) Die in der Nomenklatur dieser Stoffe vorkommenden, eingeklammerten Ziffern geben die Anzahl Zwischenglieder einer jeden der drei Verbindungen zwischen den beiden Ringen gemeinsamen zwei Kohlenstoffatomen an.

des Öl von schwachem, angenehmem Geruch. Wird zu Thujylalkohol reduziert, dem sekundären, gesättigten Alkohol, welcher dem Thujon entspricht. Sabinol wird im Sadebaumöl von seinem Stammkohlenwasserstoff begleitet, dem

$$H_2C\langle{}^{CH-C:CH_2}_{C\;-\;CH_2}\rangle CH_2 \quad (C\text{ mit } C_3H_7)$$

Sabinen, $C_{10}H_{16}$, einem Pseudoterpen, welches aus der Fraktion 162 bis 166° des ebenerwähnten Öles isoliert wurde. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D$ = etwa 63°.

Salven, $C_{10}H_{18}$, ist ein im Vorlauf des deutschen Salbeiöls kürzlich entdeckter, gesättigter Kohlenwasserstoff vom Kp. 142 bis 145°, welcher, soviel wie jetzt bekannt, die Stammsubstanz des Thujons sein dürfte.

b) Verbindungen mit kombiniertem Cyclobutanring.

Hierher gehört nur ein einziges, aber wichtiges natürliches Terpen, das Pinen, dessen Bicycloheptankern aus einem Vierring und einem Sechsring kombiniert ist. Wie bereits oben erwähnt wurde, ist ein Übergang von Pinen zur Dipentengruppe möglich und kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Andererseits kann der Pinenkern ohne Schwierigkeit in den Campherkern übergehen (s. unten). Es stellt somit das Pinen ein natürliches Verbindeglied zwischen den verschiedenen Terpengruppen des Pflanzenreichs dar und vermittelt den genetischen Zusammenhang zwischen denselben.

```
              CH3
HC=========C--------CH              CH--C.CH3
|                 /  |               /|   \\
|  CH3.C.CH3         |   =   (CH3)2C< CH2  >CH
|       |            |               \|   /
H2C--------CH-------CH2              CH--CH2
                        Pinen
```

Pinen, 2,7,7-Trimethylbicyclo-[1,1,3]-hepten-2, $C_{10}H_{16}$, bildet die Hauptmasse des gewöhnlichen Terpentinöls aus Stamm und Wurzel verschiedener *Pinus*-Arten. Die beiden optisch-aktiven Formen des Pinens sind gewöhnliche Pflanzenprodukte, die Zusammensetzung ihres Gemisches wechselt aber von Art zu Art.

d-Pinen ist vorherrschend in nördlichen Arten (in Europa *P. silvestris* und *P. cembra*, in Amerika *P. taeda, australis, strobus* u. a.) und folglich im schwedischen, finnischen, russischen und amerikanischen Terpentin.

Die letztere Terpentinart stammt indessen teilweise von *P. palustris*, welches eine stark linksdrehende Komponente enthalten soll, sie dreht deshalb nur schwach. Rechtsdrehendes Pinen tritt ausnahmsweise bei südlichen Formen auf, z. B. bei der indischen *P. Khasiana*, sowie im griechischen Terpentinöl. Ferner in geringerer Menge in vielen flüchtigen Ölen, wie Cypressenöl, Campher-, *Illicium*-, Lorbeeren- und Lorbeerblattöl, Fenchel-, Coriander-, Myrten-, Niauli- und Eucalyptusöl, im Öl von *Ocimum basilicum*, *Tanacetum* und im Spiköl (von *Lavandula spica*). Kp. 156°, höchste beobachtete Drehung $[\alpha]_D^{18} = +45{,}04°$.

l-Pinen, Hauptbestandteil des Terpentins von südeuropäischen *Pinus*-Arten, gewinnt man durch Fraktionierung von französischem, österreichischem und italienischem Terpentin (aus *Pinus pinaster* bzw. *P. laricio* und *Larix*). Auch im finnländischen Fichtenharz (ASCHAN). Ist außerdem nachgewiesen im Öl der Edeltanne *(Abies alba)*, in *Tsuga canadensis* und *Pinus montana*, in Kiefernadeln, im Wacholderöl, im Cajeput-, Olibanum-, Valeriana-, Thymian-, Krauseminz-, Pfefferminzöl, ferner im Petersiliensamenöl und *Asarum*-Öl.

Ein charakteristisches Derivat ist das Nitrosochlorid Beim Erhitzen auf 250° oder beim Kochen von Pinen mit verdünnten Säuren wird die Kohlenstoffbrücke aufgespalten und es entsteht Dipenten. Feuchter Chlorwasserstoff führt bei gewöhnlicher Temperatur in Dipentendihydrochlorid über; trockener Chlorwasserstoff lagert dagegen den Kern in denjenigen der Campherserie um:

```
      CH3                      CH3                        CH3
H2C—CCl—CH2           HC=====C——————CH          H2C——————C——————CHCl
|        |             |         /   |           |       |        |
|        |    <——      | CH3.C.CH3   |    ——>    | CH3.C.CH3      |
|        |             |      |      |           |       |        |
H2C—CH—CH2            H2C————CH————CH2          H2C——————CH——————CH2
    CH3.CCl.CH3
Dipentendihydrochlorid        Pinen                   Bornylchlorid
```

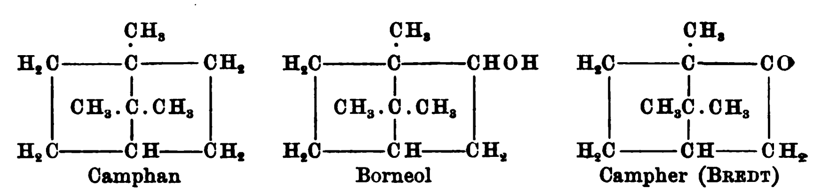
Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$, ein von SEMMLER und BARTELT (Chem. Ber. 40) im Myrtenöl aufgefundener Alkohol, ist ein Oxyderivat des Pinens; Kp. 222 bis 224°; $[\alpha]_D = +45{,}45°$.

c) Verbindungen mit zwei kombinierten Cyclopentanringen.

α) Die Camphan- oder Camphergruppe umfaßt den gesättigten Kohlenwasserstoff Camphan und dessen Derivate. Nativ sind nur Borneol und Japancampher; der erstere ist ein sekundärer Alkohol, der letztere das entsprechende Keton.

Borneol, $C_{10}H_{17}.OH$, kommt in zwei natürlichen optisch-aktiven Modifikationen vor, von welchen die rechtsdrehende den Borneocampher im Mark von *Dryobalanops camphora* und einigen anderen Arten ausmacht. Man trifft ihn auch im Rosmarinöl, Spiköl und in dem siamesischen Kardamomöl *(Amomum cardamomum)*; F. 208°, Kp. 212°; $[\alpha]_D = +38{,}4°$.

l-Borneol ist weiter verbreitet, teils in freier Form, als Ngaicampher, teils als Essigsäureester, welcher einen wesentlichen Teil vieler Coniferenöle ausmacht und ihnen ihren charakteristischen Kieferngeruch verleiht. Das flüchtige Öl von *Abies sibirica* enthält 44 Proz. Bornylacetat. Das Acetat und Valerianat sind außerdem im Baldrianöl nachgewiesen. Borneol findet sich schließlich in einigen Labiaten, in *Chrysanthemum parthenium* und in *Aristolochia*-Arten.



Von Interesse ist die Bildung des Borneols aus Pinen über das **Bornylchlorid**, welcher auch als „**künstlicher Campher**" bezeichnet wird. Diese Verbindung wird mit Kaliumacetat und Eisessig auf 250° erhitzt, und das dabei entstehende Bornylacetat wird verseift. Bornylchlorid entsteht durch Chlorwasserstoffanlagerung an Pinen (s. vorige S.), aber dieser Kohlenwasserstoff wird nicht zurückgebildet, wenn man die Salzsäure wieder abspaltet. An seiner Stelle entsteht Camphen (S. 127). Borneol läßt sich durch Reduktion von Campher darstellen. Gleichzeitig erhält man **Isoborneol**, einen vermutlich stereoisomeren, sekundären Alkohol (BREDT, HESSE, Chem. Ber. 38).

Campher, Japancampher, $C_{10}H_{16}O$, ist die wichtigste Verbindung dieser Gruppe. BREDTs oben angegebene Strukturformel ist nunmehr bewiesen und durch KOMPPAs schöne Synthese der Camphersäure bestätigt (Chem. Ber. 36). Zwei Oxydationsprodukte des Camphers haben vor allem Anhaltspunkte für die Feststellung der Konstitution geliefert, nämlich die Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ und die aliphatische Camphoronsäure, eine $\alpha\alpha\beta$-Trimethyltricarballylsäure, $C_9H_{14}O_6$ (BREDT).

```
            CH3                              CH3
 H2C————————C————————CO          H2C————————C————————CO2H
  |         |        |            |         |
  |    CH3.C.CH3     |            |    CH3.C.CH3
  |         |        |            |         |
 H2C————————CH———————CH2         H2C————————CH———————CO2H
          Campher                       Camphersäure

            CH3
 H2C————————C————————CO2H                CH2.CO2H
  |         |                              |
  |    CH3.C.CH3             =        CH3.C.CO2H
  |         |                              |
 CO2H      CO2H                       (CH3)2C.CO2H
                    Camphoronsäure
```

Die Camphersäure existiert in vier aktiven Formen, welche zwei optische Paare bilden; zwischen diesen Paaren besteht cis-trans-Isomerie (ASCHAN).

d-Campher erhält man aus dem Holz von *Cinnamomum camphora* (China und besonders Formosa). Findet sich außerdem in den Blättern der gleichen Pflanze und ferner in geringer Menge im *Sassafras*-, Zimtwurzel-, Basilicum-, Rosmarin- und Spiköl.

l-Campher wurde gefunden im Salbei-, Rainfarn- und *Chrysanthemum parthenium*-Öl.

Der Campher bildet zähe, durchsichtige Kristalle von charakteristischem Geruch; F. 178,4°, Kp. 209°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf, rotiert deshalb auf Wasser; sublimiert leicht und löst sich gut

in allen organischen Lösungsmitteln. In 20 proz. Alkohollösung ist $[\alpha]_D = 44,22^0$. Mit P_2O_5 liefert Campher unter Sprengung der Brücke p-Cymol. Campheroxim, $C_{10}H_{16}:N.OH$, F. 119°, ist zur Identifizierung des Camphers sehr geeignet. Ein anderes gut studiertes Derivat ist die Camphocarbonsäure, $C_{10}H_{15}O.CO_2H$, welche beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt 127 bis 128° Kohlensäure abgibt.

Zur künstlichen Darstellung des Camphers kann man von Pinen ausgehen und das daraus nach S. 126 gewonnene Borneol oxydieren. Bessere Resultate erzielt man jedoch mit Camphen, welches bei der direkten Oxydation mit Chromsäure Campher liefert, vermutlich über Isoborneol.

β) In die Camphengruppe gehört ein nativer Kohlenwasserstoff,

```
CH2—CH—C:CH2
 |   |    |
 |  CH2   |
 |   |    |
CH2—CH—C(CH3)2
```

Camphen, welcher vermutlich nebenstehende Strukturformel besitzt. Ist zum Unterschied von allen isomeren, natürlichen Terpenen fest; F. 51 bis 54°, Kp. 160°. Kommt rechtsdrehend im Öl von *Abies sibirica*, im französischen und amerikanischen Terpentin, im Rosmarin-, Spik-, Campher- und Ingweröl vor. l-Camphen ist im Citronellöl und Baldrianöl nachgewiesen.

Camphen wird leicht hydratisiert, wenn man es mit 250 Tln. Eisessig und 10 Tln. 50 proz. Schwefelsäure während 2 bis 3 Stunden bei 50 bis 60° schüttelt; hierbei entsteht Isobornylacetat (charakteristisch), und nach Verseifung kann Isoborneol, F. 212°, identifiziert werden. Bei Gegenwart von Pinen ist die Erkennung schwieriger, da auch dieses Terpen leicht hydratisiert wird.

Die Fenchongruppe umfaßt Derivate des noch unbekannten, gesättigten Kohlenwasserstoffs Fenchan, $C_{10}H_{18}$, sowie Fenchen, $C_{10}H_{16}$, und dessen Derivate. Als Pflanzenprodukt ist nur ein mit Campher isomeres, gesättigtes Keton angetroffen worden:

```
CH2———CH———CH.CH3
 |     |      |
 |  CH3.C.CH3 |
 |     |      |
CH2———CH———CO
```

Fenchon, $C_{10}H_{16}O$, und zwar in zwei optisch entgegengesetzten Formen. d-Fenchon ist ein Bestandteil des Fenchelöls; l-Fenchon findet sich neben Thujon im Thujaöl. Beide erstarren in der Kälte, wodurch sie aus natürlichen Ölen isoliert werden können. F. 56°, Kp. 192 bis 193°; $[\alpha]_D = 72^0$. Sehr beständig. Mit P_2O_5 entsteht viel m-Cymol. Fenchon verhält sich somit zu Campher wie eine Metaverbindung zu einer Paraverbindung.

Pinolen, $C_{10}H_{16}$, ist ein aus amerikanischem Rohpinen neuerdings isoliertes Terpen mit einer doppelten Bindung (Aschan). Es ist bicyklisch und enthält wahrscheinlich zwei kombinierte Cyclopentanringe.

Santen, C_9H_{14}, ein niederes Homologes der Terpene, kommt im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls (*Santalum album*) (3 bis 4 Proz.) vor, ferner im sibirischen Fichtennadelöl (*Abies sibirica*) (Chem. Ber. **40**, 4918). Kp. 140°. Bicyklisch mit einer Doppelbindung.

Sesqui-, Di- und Polyterpene.

In flüchtigen Pflanzenölen trifft man fast ebenso oft wie die bisher behandelten Terpene eine Anzahl mit ihnen verwandter, höher moleku-

larer Kohlenwasserstoffe. Ihre Zusammensetzung ist $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$, $C_{30}H_{48}$ usw. Sie werden demgemäß als Sesqui-, Di-, Tri- und Polyterpene bezeichnet und können als Polymerisationsprodukte der aliphatischen Hemiterpene C_5H_8 betrachtet werden (WALLACH). Sie sind indessen ungleich weniger gut erforscht als die Monoterpene.

I. **Sesquiterpene,** $C_{15}H_{24}$, addieren entweder 1 oder 2 Mol. HCl und müssen folglich entweder tricyklisch oder bicyklisch sein (vgl. S. 115). Diejenigen, welche selbst nicht in Pflanzen vorkommen, können durch Wasserabspaltung aus in der Natur zahlreich vertretenen Terpenalkoholen $C_{15}H_{25}.OH$ dargestellt werden. Umgekehrt ist es auch gelungen, Sesquiterpene (Caryophyllen) mittels Eisessig und verdünnter Schwefelsäure zu hydratisieren. In Alkohol sind sie schwerer löslich als die Terpene, sie sind zäher und kochen höher, zeigen aber im übrigen ähnliche Eigenschaften. Bei Gegenwart von kleinen Mengen der entsprechenden Terpenalkohole nehmen die Terpene zuweilen eine bläuliche oder grünliche Farbe an.

a) Bicyklische Sesquiterpene.

Cadinen ist ein äußerst verbreitetes Naturprodukt, nachgewiesen in zahlreichen Nadel- und anderen Coniferenölen, besonders im Kadeöl (von *Juniperus oxycedrus*), woher der Name, ferner im Wacholderbeeröl, im Öl von *Juniperus sabina* und *J. virginiana*.

Außerdem gefunden in *Piper cubeba, P. nigrum* und *P. betle*, im Campheröl, in Myrrhe und Gummiharzen, im Copaïvabalsam, Wermut-, Patschouli- und Pfefferminzöl, im Ylang-Ylang (von *Cananga odorata*) und im Öl der Angosturarinde (*Cusparia trifoliata*). Kp. 274 bis 275°, $[\alpha]_D = -98{,}56°$. Kann aus dem kristallisierenden Dihydrochlorid isoliert werden.

Caryophyllen, im Nelken-, Nelkenstielöl und im weißen Zimtöl (*Canella alba*). Kp. 258 bis 259°.

Zingiberen, im Ingweröl. Kp. 269 bis 270°.

Humulen, im Hopfenöl. Kp. 263 bis 266°. Eine rechtsdrehende Form ist im Pappelknospenöl gefunden worden.

Galipen. Die inaktive Form (Kp. 255 bis 260°) ist neben Pinen und Cadinen im Angosturaöl gefunden; Hauptbestandteil dieses Öles ist der entsprechende Alkohol:

Galipol, $C_{15}H_{25}.OH$, inaktiv, dickflüssig. Kp. 264 bis 265°.

Santalol, $C_{15}H_{25}.OH$ (oder $C_{15}H_{23}.OH$?). Aus dem Öl des weißen Sandelholzes (*Santalum album*) sind zwei Alkohole isoliert, α-Santalol, Kp. 300 bis 301°, und β-Santalol, Kp. 308 bis 310°.

Santalal, $C_{15}H_{24}O$, ist ein in dem gleichen Öl reichlicher vorkommender Aldehyd. Kp. 301 bis 306°, $[\alpha]_D = -14{,}42°$.

b) Tricyklische Sesquiterpene.

Heerabolen, $C_{15}H_{24}$, in der Heerabolmyrrhe (von *Commiphora sp.*). Kp. 130 bis 136° bei 16 mm Druck (v. FRIEDRICHS).

Cloven ist selbst nicht nativ; es entsteht durch Wasserabspaltung aus Caryophyllenalkohol, einem Hydratisierungsprodukt des Caryophyllens.

c) Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole von unbekanntem Sättigungsgrad.

Cedren im Cedernholzöl (von *Juniperus virginiana*). Kp. 262 bis 263°.

Cedrol oder **Cedercampher**, $C_{15}H_{25}.OH$, ein im gleichen Öl vorkommender tertiärer Alkohol. Kp. 282°.

Cubebenalkohol oder **Cubebencampher**, $C_{15}H_{25}.OH$, im Cubebenöl aus alten Früchten von *Piper cubeba*, ist linksdrehend. F. 70°.

Patschoulialkohol oder **Patschoulicampher**, $C_{15}H_{25}.OH$, kristallisiert nach längerer Zeit aus dem Öl der Blätter und Triebe von *Pogostemon patschouly* aus. Stark linksdrehend, F. 56°, Kp. 296°. Wird von zwei Sesquiterpenen begleitet, welche bei 264 bis 265° bzw. 273 bis 274° kochen.

Ledumalkohol oder **Ledumcampher**, $C_{15}H_{25}.OH$, im flüchtigen Öl von *Ledum palustre*, dürfte ein tertiärer Alkohol sein. Schwach riechende Nadeln, welche bei 104 bis 105° schmelzen. Starkes Nervengift.

Amyrol, $C_{15}H_{25}.OH$, Kp. 299°, ein dickflüssiger, rechtsdrehender Terpenalkohol im westindischen Sandelholzöl (von *Amyris balsamifera*).

Gonystylol, $C_{15}H_{26}O$, F. 76 bis 78°; $[\alpha]_D^{17} = +30°$; ist der riechende Bestandteil des Aloëholzes (*Gonystylus Miquelianus*).

Betulol, wahrscheinlich $C_{15}H_{23}.OH$, ist ein sehr dickflüssiger, schwach nach Weihrauch riechender Alkohol im flüchtigen Öl der Birkenknospen. Kp. 284 bis 288° (743 mm).

Guajol, $C_{15}H_{25}.OH$, F. 91°, Kp. 280°, wird aus dem Guajak- oder Pockholz erhalten.

II. **Diterpene**, $C_{20}H_{32}$, sind nicht selten als Bestandteile der Harze und Balsame, lassen sich aber, wegen ihrer dickflüssigen Beschaffenheit, des hohen Siedepunktes (oft über 300°) und ihrer geringen Neigung, kristallisierende Derivate zu geben, schwer charakterisieren und untersuchen.

Copaïven im Copaïvabalsam, ein Wundsekret der *Copaïfera*-Arten im tropischen Südamerika.

Kolophen, erhalten aus Terpentinöl mit Schwefelsäure, sowie bei der Destillation von Kolophonium. Kp. 318 bis 320°.

III. **Triterpene**, $C_{30}H_{48}$, und Derivate derselben sind zum Teil gut kristallisierende Sekretbestandteile.

Amyrin, $C_{30}H_{49}.OH$, ist der in kaltem Alkohol schwer lösliche, kristallisierende Teil des Elemiharzes und kann in zwei Komponenten gespalten werden, die isomeren Triterpenalkohole α-Amyrin, F. 180 bis 181°, und β-Amyrin, F. 193 bis 194° (Vesterberg, Chem. Ber. **20** und **24**). Sie werden durch PCl_5 in α- und β-Amyrilen übergeführt; gut kristallisierende Triterpene. α-Amyrin bildet die Hauptmasse; β-Amyrin ist schwerer löslich. Beide geben Liebermanns Cholestolprobe (S. 131).

Höhere natürliche Terpene sind nicht bekannt.

```
      CH3
       C
     /   \\
  H2C     CH
   |       |
  H2C     CH2
   |       |
  HC      CH2
     \\   /
       C
      CH3
```

1,5-Dimethyl-cyklooctadiën

Kautschuk, aus dem Milchsaft von *Hancornia* (31,6 Proz.), *Landolphia* (33 Proz.), *Hevea* (42 Proz.), *Ficus elastica* (17,3 Proz.) u. a., besteht zum größten Teil aus Kohlenwasserstoffen $(C_{10}H_{16})_n$, welche nach Harries dimethylierte Cyklooctadiënringe enthalten sollen. Das Ozonid zerfällt nämlich in Lävulinaldehyd und Lävulinsäure. Im Milchsaft soll ein kolloider Kautschuk mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen vorgebildet sein. Bei der Destillation entsteht Isopren, $CH_2{=}CH.C(CH_3){=}CH_2$, d-Limonen und Heveen, $C_{15}H_{24}$, Kp. 250 bis 255°.

Guttapercha dürfte dem Kautschuk sehr nahe kommen, da das Ozonid seines Hauptbestandteils mit dem des Kautschuks wahrscheinlich stereoisomer ist.

Anhang: Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Auch einige Kohlenwasserstoffe mit offener Kette sind als Bestandteile von Pflanzensekreten gefunden worden und seien im Anschluß an die alicyklischen Kohlenwasserstoffe hier angeführt.

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (Paraffine).

n-Heptan, C_7H_{16}, ist im Harzdestillat von *Pinus Jeffreyi* und einigen anderen amerikanischen Nadelhölzern gefunden worden; ob schon im natürlichen Sekret vorgebildet, ist jedoch unsicher. Zu bestätigen sind noch ein paar Angaben über das Vorkommen von höheren Gliedern derselben Reihe im Rosenöl und in *Kaempfera*.

Heptakosan, $C_{27}H_{56}$, F. 56°, und **Hentriakontan**, $C_{31}H_{64}$, F. 68°, in *Lippia scaberrima*.

Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$, F. 75°, in *Eriodictyon*.

Andere hochmolekulare Paraffine sind allem Anschein nach nicht selten in cuticularen Wachsüberzügen u. dgl. Doch ist die vollständige Unterscheidung von cyklischen Phytosterinen noch nicht durchführbar. **Bryonan**, $C_{20}H_{42}$, aus *Bryonia dioica* (Étard), muß, wenn die Formel richtig ist, ein Paraffin sein; wie diese zeichnet es sich durch große Beständigkeit aus und siedet unzersetzt bei 420°.

2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Ceroten in der Cuticula der Gräser soll $C_{27}H_{54}$ sein.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Myrcen, $C_{10}H_{16}$, im Bayöl (von *Myrcia acris*), in *Lippia citriodora*, vielleicht auch in Sassafrasblättern und im Hopfen, ist ein aliphatisches Terpen, $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2.CH_2.C({:}CH_2)CH{:}CH_2$, Kp. 172°, das noch andere Verwandte in Pflanzensekreten haben dürfte, z. B.:

Ocimen im Basilikumöl.

Spezialliteratur für Terpene und andere alicyklische Verbindungen: O. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, Braunschweig 1905. Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig 1906/07.

Kap. XVI. Phytosterine und Carotene.

A. Phytosterine.

Natur und Eigenschaften. Die Phytosterine (BENEKE, HESSE) oder Pflanzencholesterine sind überaus verbreitete Pflanzenstoffe, welche zufolge ihrer Ähnlichkeit mit dem tierischen Cholesterin nach diesem benannt worden sind. In chemischer Hinsicht sind die Phytosterine noch wenig oder gar nicht erforscht; durch Eigenschaften und Reaktionen erweisen sie sich aber als unzweifelhaft genetisch verknüpft, zum Teil vielleicht identisch mit dem Cholesterin. Eine Skizzierung des Verhaltens des letzteren dürfte also die ganze Gruppe am besten beleuchten.

Cholesterin ist ein einwertiger, ungesättigter, sekundärer Alkohol der Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$. Aus Alkohol-Äther kristallisiert es in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Kristallwasser. Unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel (z. B. konz. H_2SO_4) liefert Cholesterin den Terpenen nahestehende Kohlenwasserstoffe. Daß Cholesterin mit den Terpenen verwandt ist, wird durch alles, was über seine Konstitution bisher bekannt ist, gestützt. Wahrscheinlich enthält es fünf hydrierte Ringe, unter welchen einer die sekundäre Alkoholgruppe trägt, ein anderer eine doppelte Bindung aufweist. DIELS und ABDERHALDEN haben nämlich gefunden, daß bei der Oxydation eine Säure $C_{20}H_{32}O_8$ gebildet wird, welche die sekundäre Alkoholgruppe nicht mehr enthält. Man kann also die Formel $C_{20}H_{32}{=}C_7H_{12}O$ schreiben, da der Zerfall des Moleküls am Orte der doppelten Bindung anzunehmen ist (Chem. Ber. **36**, 3177). Cholesterin enthält, wie viele Terpene, die Isopropylgruppe $CH_3.CH.CH_3$. Wie die gewöhnlichsten Harzsäuren scheint es ein Derivat von hydriertem Reten (S. 140) zu sein. Das Cholesterin der Galle ist linksdrehend und schmilzt bei 147°. Läßt sich beim Siedepunkt des Quecksilbers in der Luft teilweise, im Vakuum unzersetzt destillieren.

Dem Cholesterin sind mehrere charakteristische Farbenreaktionen eigen. Folgende seien angeführt:

Eine mikroskopisch brauchbare Probe besteht in der Einwirkung von 5 Tln. H_2SO_5 + 1 Tl. H_2O auf Cholesterinkristalle, welche sich dadurch hochrot bis violett färben.

SALKOWSKIS Reaktion, von HESSE auf die Phytosterine angewandt: Cholesterin in Chloroformlösung nimmt nach Umschütteln mit wenig konz. H_2SO_4 eine blutrote bis violettrote Färbung an.

LIEBERMANNS Cholestolprobe: Eine Cholesterinlösung wird mit zehn Tropfen Acetanhydrid und hierauf unter Abkühlung tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt. Die Mischung wird vorübergehend rot und blau, schließlich dauernd grün, oder direkt grün, falls der Cholesteringehalt gering ist.

NEUBERG-RAUCHWERGERS Reaktion: Cholesterin in alkoholischer Lösung gibt mit Methylfurol oder mit Rhamnose und konz. H_2SO_4 eine himbeerrote Färbung. Die Probe fällt auch mit Campherarten, Abiëtinsäure und Retenhydrür positiv aus.

SCHIFFs Reaktion (= MACHs Phytosterinprobe): Eine Spur Cholesterin gibt mit zwei bis drei Tropfen Salzsäure und einem Tropfen $FeCl_3$-Lösung beim vorsichtigen Verdunsten zur Trockne einen roten, hierauf blauviolett werdenden Rückstand. Ist vielleicht mit RIBANs Terpenprobe identisch.

Cholesterinpropionsäureester zeigt ein eigentümliches Farbenspiel beim Schmelzen und Erstarren (OBERMÜLLER).

Eine exakte Definition der Phytosterine oder eine scharfe Begrenzung der ganzen Körperklasse ist bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse nicht möglich, da die Konstitution des Cholesterins selbst nicht aufgeklärt ist, und noch weniger diejenige der entsprechenden Pflanzenstoffe. Bis auf weiteres wird man als Phytosterine am besten solche hochmolekulare und sauerstoffarme Pflanzenalkohole zusammenfassen, welche die Farbenreaktionen des Cholesterins geben. In der Regel sind sie optisch-aktiv, und sie dürften wie das Cholesterin cyklisch gebaut sein.

Die wenigen Fälle, in welchen etwas über die Konstitution dieser Körper bekannt ist, sprechen nicht gegen die Annahme, daß die Phytosterine hochmolekulare Terpenalkohole sind. So ist Amyrin, welches die Phytosterinreaktionen gibt, als ein Triterpenalkohol erkannt worden.

Ihrer Löslichkeit nach gleichen die Phytosterine ihrem verhältnismäßig geringen Sauerstoffgehalt zufolge den Kohlenwasserstoffen. Sie werden leicht von organischen Lösungsmitteln, von warmem Alkohol, Äther, Chloroform usw. aufgenommen, aber nicht von Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Die meisten Phytosterine sind einwertige, ungesättigte Alkohole. Phytosterine sind farblos und kristallisieren gut in glänzenden, fettigen Blättchen mit 1 Mol. Kristallwasser (aus warmem Alkohol) oder in wasserfreien Nadeln (aus trockenem Äther).

Vorkommen und Isolierung. Phytosterine treten wie Lecithine nur in kleinen Mengen auf; höchstens machen sie einige Prozente von der pflanzlichen Trockensubstanz aus. Sie sind aber so allgemein verbreitet in fast jedem Samen, Blatt oder jeder Blume, daß ihre Bedeutung für das Pflanzenleben nicht gering sein kann. Daß Cholesterin als ein Zelllipoid im Sinne OVERTONS (s. Teil II) eine wichtige Rolle für die Permeabilität der tierischen Plasmahaut spielt, ist nicht zu bezweifeln. Auch für pflanzliche Plasmakörper, insbesondere die Chloroplasten, kann man den Phytosterinen die analoge wichtige Rolle zuschreiben. Eine andere Aufgabe, die auch im Tierreich ihr Analogon hat, besteht darin, daß diese Körper als oberflächliche Sekrete in der Cuticula und im Kork, d. h. als „Blatt-“ und „Stammwachs“, die Gewächse gegen Nässe schützen.

Im Gegensatz zu den animalischen Cholesterinen, welche im Wollfett als Fettsäureester vorkommen, sind die Phytosterine bis jetzt fast immer im freien Zustande angetroffen worden. Die Speicherungsgewebe der Samen und aller Keimlinge enthalten eine geringe Menge (0,5 bis 1,5 Proz.) Phytosterine und diese Menge nimmt während der Keimung etwas zu, besonders bei etiolierten Pflänzchen. Ferner sind diese Stoffe

gefunden in den meisten Pflanzenteilen, in Wurzeln, Rinden und Blättern wie auch in Blumen, z. B. den Inflorescenzen der Compositen. Zahlreiche Bestandteile in Harzen, Balsamen und Milchsäften geben die Cholesterinreaktionen und sprechen ebenfalls für die Terpennatur des Cholesterins. Auch in Pilzen trifft man allgemein Phytosterine, z. B. in der Hefe, in den Plasmodien der Myxomyceten und im Mutterkorn.

Analyse. Phytosterine lassen sich aus fettreichen Samen gemeinsam mit fetten Ölen durch Behandlung mit Äther extrahieren. Von Fetten und Lecithinen trennt man sie dann durch Verseifung des Extraktes mit Kalilösung (oder mit Natriumalkoholat nach OBERMÜLLER). Die Phytosterine bleiben hierbei unangegriffen und können aus dem Verseifungsrückstand ausgeäthert werden. Zur weiteren Reinigung werden sie am besten in die Benzoylester übergeführt. Bei quantitativen Bestimmungen wird der nicht verseifbare Ätherextrakt in sehr wenig heißem Alkohol gelöst (SCHULZE und BARBIERI) und zur Kristallisation gestellt.

Blattwachse, welche wohl zum Teil Phytosterine sind, hat ÉTARD in verhältnismäßig großen Mengen isoliert. Er behandelte 10 Kilo trockene Blätter mit Schwefelkohlenstoff und extrahierte so ein paar Hundert Gramm eines grünen Produktes, welches durch Kneten mit kaltem Alkohol vom größten Teil des Chlorophylls befreit wurde. Der Rückstand wurde durch Kochen mit Tierkohle vollständig entfärbt und durch Kristallisation gereinigt. Die zahlreichen auf diese Weise dargestellten Bestandteile der Cuticula nennt ÉTARD Phytosterine; nach den mitgeteilten, immerhin einstweilen nur als orientierend anzusehenden Formeln wären sie jedoch zum großen Teil Paraffinderivate (gesättigte Wachsalkohole). Bei den in Betracht kommenden großen Molekularformeln können einige Analysen schwer eine Entscheidung über die Anzahl der Wasserstoffatome bringen.

Die von ÉTARD isolierten Blattalkohole sind:

a) Einwertige Alkohole:

Urticol (*Urtica alba*), $C_{18}H_{36}O$. F. 70°, Kp. 190°.
Porrol (*Allium porrum*), $C_{22}H_{46}O$.
Avenol (*Avena sativa*), $C_{20}H_{42}O$.
Hordeol (*Hordeum vulgare*), $C_{20}H_{42}O$.
Triticol (*Triticum sativum*), $C_{20}H_{42}O$.
Loliol (*Lolium perenne*), $C_{16}H_{34}O$.
Trifoliol (*Trifolium incarnatum*), $C_{35}H_{70}O$.
Medicagol (*Medicago sativa*), $C_{16}H_{32}O$. F. 76°, Kp. 400°.
Neopopulol (*Populus helvetica*, Knospenwachs), $C_{35}H_{72}O$.
Populol (*Populus helvetica*, ältere Blätter), $C_{15}H_{32}O$.
Cannabinol (*Cannabis sativa*), $C_{19}H_{38}O$.
Aspidiol (*Athyrium* [*Aspidium*] *filix femina*), $C_{16}H_{32}O$.
Syringol (*Syringa vulgaris*, Blätter und Blumen), $C_{44}H_{90}O$. Kp. 430°.
Stearylalkohol (*Ailanthus japonica*, *Hedera helix*, *Rubus idaeus*, *Carpinus betulus*, *Chenopodium quinoa*), $C_{18}H_{38}O$.
Vitol (*Vitis vinifera*), $C_{17}H_{34}O$.
Glutinol (*Alnus glutinosa*), $C_{14}H_{28}O$, gesättigt. F. 70 bis 71° (H. und A. EULER, Chem. Ber. **40**).

b) Mehrwertige Alkohole:

Vitoglycol (*Vitis vinifera*), $C_{23}H_{44}O_2$.
Viscol (*Viscum sativum*), $C_{21}H_{38}O_3$.
Piceol (*Pinus pinaster*), $C_{30}H_{62}O_4$.

Im Graswachs ist auch ein Kohlenwasserstoff **Ceroten**, $C_{27}H_{54}$, gefunden.

Als Phytosterine sind erkannt:

1. In Blättern:

Ampelosterin (*Parthenocissus*), $C_{26}H_{44}O$. F. 130°. Linksdrehend.

Phytosterin, $C_{24}H_{44}O + H_2O$, F. 138,5°, in Gras und anderen Pflanzen.

Phytosterin, $C_{27}H_{46}O$, F. 134°, in *Lippia scaberrima*.

2. In Frucht- und Samenschalen:

Lupeol, $C_{26}H_{41}.OH$, in der Samenschale von *Lupinus luteus* und als Zimtsäureester in Guttapercha, F. 265°, färbt sich bei der SALKOWSKIschen Reaktion braun. — Die Samenschale der Erbse führt ein normales **Phytosterin**; diejenige von *Phaseolus* enthält ein **Paraphytosterin** $C_{24}H_{40}O$, F. 150°, und **Phasol**, F. 190°.

Vitin, $C_{20}H_{37}O_2$, in *Vitis canadensis* gibt die Cholestolprobe (SEIFERT). Ähnliche Stoffe finden sich im Fruchtwachs der Äpfel, Birnen und Preißelbeeren.

Önocarpol, $C_{26}H_{39}(OH)_3.H_2O$, fand ÉTARD als Palmitinsäureester im Fruchtwachs von *Vitis vinifera*, F. 304°.

3. In der Rinde und im Kork:

Cholestol, $C_{30}H_{48}O_2$, in der Chinarinde, ist nach LIEBERMANN ein Oxychinoterpen, F. 139°. **Cupreol**, **Quebrachol**, **Cinchol** sind andere, nicht näher bekannte, wachsartige Stoffe der Chinarinde, welche Isomere der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ sein sollen.

Rhamnol, in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* (als Arachinsäureester), ist vielleicht identisch mit Quebrachol.

Ilicylalkohol I, $C_{25}H_{44}O$, F. 175° und **Ilicen**, $C_{35}H_{60}$, in *Ilex aquifolium*.

Ilicylalkohol II, $C_{22}H_{38}O$, F. 172°; im japanischen Vogelleim oder Stammwachs von *Ilex integra*, woselbst auch

Moquylalkohol, $C_{26}H_{46}O$, F. 234°.

Die Eigenschaft des Korkes, von Wasser nicht benetzt zu werden, ist teils durch einen reichlichen Gehalt an fetten Säuren (s. S. 147), teils wie bei der Cuticula durch die Gegenwart von Phytosterinen bedingt.

Cerin nannte CHEVREUL einen in den Korkzellen vorkommenden, in langen Nadeln kristallisierenden Stoff. Nach THOMS (Ch. Zbl. 1898, 1102) ist Cerin $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$ und gibt Cholesterinreaktionen. F. 249°. Kann mit Alkohol oder Äther ausgezogen werden, worin es zum Unterschied von den Salzen der Korksäuren löslich ist.

4. In der Wurzel:

Betasterin, $C_{26}H_{44}O$, F. 145°, nebst einem inaktiven Phytosterin vom F. 117°, in der Zuckerrübe.

Onocerin oder **Onocol**, $C_{26}H_{44}O_2$, zweiwertiger Alkohol in *Ononis spinosa*.

Hydrocarotin, F. 136,5° (ARNAUD, C. r. **102**), in *Daucus carota*.

5. In Harzen und Milchsäften:

Amyrin, der kristallisierende Bestandteil des Elemiharzes, s. S. 129.

Alstol, $C_{24}H_{38}O$, F. 158°; **Alstonin**, $C_{14}H_{22}O$, F. 192°; **Isoalstonin**, $C_{14}H_{22}O$, F. 163°, alle rechtsdrehend, sind aus dem Milchsaft von *Alstonia* isoliert worden.

Cynanchocerin oder **Cynanchol**, F. 145°, im Milchsaft von *Cynanchum*.

α- und *β*-**Lactucerol**, $C_{18}H_{30}O$, im Milchsaft von *Lactuca*.

Euphorbon, $C_{27}H_{44}O$, F. 71°, macht 22 Proz. des „Euphorbiums“ aus, welches aus dem Milchsaft von *Euphorbia resinifera* und *E. canariensis* gewonnen wird. Ferner in etwa 20 anderen Arten derselben Gattung.

6. In Blüten:

Anthesterin, $C_{28}H_{48}O$ oder $C_{29}H_{50}O$, F. 221 bis 223°, in *Anthemis nobilis.*

Arnisterin, $C_{28}H_{46}O + H_2O$, F. 250°, in *Arnica montana.*

Das Insektenpulver von *Chrysanthemum cinerariifolium* enthält ein **Phytosterin** $C_{28}H_{47}O(OH)_2$, F. 170 bis 176°.

Diese Verbindungen sind farblose Produkte der Blütenköpfchen.

7. In Samen und Keimlingen:

Die aus geschälten Samen oder deren Speichergeweben stammenden Phytosterine, welche untersucht worden sind, weisen große Ähnlichkeit mit dem Cholesterin sowie untereinander auf.

Sitosterin, $C_{26}H_{43}OH + H_2O$ oder $C_{27}H_{45}OH + H_2O$, F. 136,5°, in Weizenkeimlingen, Mais und Kakaobohnen, wurde nebst einem begleitenden **Parasitosterin** von Ritter studiert (H. 34; vgl. Schulze, H. 48). Gleiche Zusammensetzung und Schmelzpunkt hat **Sojasterol** in der Sojabohne *(Glycine soja).*

Stigmasterin, $C_{30}H_{48(50)}O$, F. 170°, in der Calabarbohne *(Phytostigma venenosum)*; zwei doppelte Bindungen (Windaus).

Caulosterin, F. 158 bis 159°, im Hypocotyl von Lupinenkeimlingen (Schulze).

8. In Pilzen:

Ergosterin, $C_{24}H_{39}OH + H_2O$, im Mutterkorn, ist wahrscheinlich ein niedrigeres Homologes des Cholesterins. F. 150°; $[\alpha]_D^{15} = -89,5°$. Die angeblich spezifischen Ergosterinreaktionen von Tanret sind nur mehr oder weniger intensive, allgemeine Cholesterinreaktionen.

Hefecholesterin, $C_{26}H_{44}O$, F. 159°.

Paracholesterin, $C_{26}H_{44}O + H_2O$, im Plasmodium von *Fuligo varians*; F. 134 bis 135,5°. $\alpha_D = -28°$ (Reinke u. Rodewald).

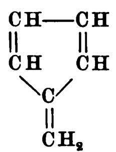
Es ist noch keineswegs sicher, daß alle die eben erwähnten Pflanzenprodukte chemisch definierte Individuen sind; in vielen Fällen liegen wohl Mischungen vor, und die Formeln sind durchaus nicht zuverlässig. Ihre Konstitution ist, wie bereits erwähnt, vollständig unbekannt. Die einzelnen Stoffe sind jedoch aufgenommen worden, um zu zeigen, wie stark diese interessante, noch unerforschte Klasse hochkondensierter Kohlenstoffverbindungen unter den Produkten der pflanzlichen Synthese vertreten sind. (Vgl. Glikin, Biochem. Zbl. 7; Windaus, Arch. d. Pharm. 246.)

B. Carotene.

Als Carotin bezeichnet man seit langem den gelbroten Farbstoff der gelben Rübe (*Daucus carota*). Später hat man gefunden, daß auch die meisten anderen gelben und gelbroten Pflanzenteile durch chemisch ähnliche Stoffe gefärbt sind, welche im übrigen außerdem allgemein als tierische Pigmente auftreten. Die Carotine sind folglich äußerst verbreitet, und ihr Vorkommen ist nicht auf gelbe oder rote Organe beschränkt. Sie finden sich reichlich auch in grünen Teilen, als Bestandteile der Chloroplasten.

Seitdem es festgestellt ist, daß der typische Vertreter der Gruppe, das Carotin der gelben Rübe, ein Kohlenwasserstoff ist, dürfte die Bezeichnung Caroten dem älteren Namen vorzuziehen sein.

Nach allem, was wir bisher über die Natur der Carotene wissen, schließen sie sich in chemischer Hinsicht am nächsten an die Phytosterine an; sie werden deshalb in Zusammenhang mit diesen besprochen. Charakteristisch für Caroten ist die Leichtigkeit, womit es sich oxydiert. Läßt man Caroten an der Luft liegen, so entfärbt es sich und nimmt gleichzeitig bis zu 21 Proz. Sauerstoff auf. Dabei entstehen farblose, phytosterinartige Stoffe, welche, wenigstens in gewissen Fällen, Cholesterinreaktionen, z. B. diejenige von SALKOWSKI (S. 131), geben. Umgekehrt sollen sich carotenähnliche Farbstoffe bei der Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren auf die Phytosterine bilden. Indessen ist der Zusammenhang zwischen Phytosterinen und Carotenen noch ganz unbestimmt. Was die Konstitution im übrigen betrifft, so dürften sich leitende Gesichtspunkte aus THIELES interessanter Synthese des Fulvens, C_6H_6 (1900), gewinnen lassen, der cyklischen Muttersubstanz der übrigen bis jetzt bekannten, gefärbten Kohlenwasserstoffe. Fulven ist gelb und enthält als chromophore Gruppe einen Fünfring, doppelt an einer Methylengruppe gebunden, so daß einfache und doppelte Bindungen in folgender Weise aufeinander folgen:



Da Fulven sich wie Caroten äußerst leicht oxydiert, ist man zweifellos berechtigt, für das Caroten eine analoge Struktur, wenn nicht sogar denselben Fünfring anzunehmen.

Gewisse Carotenfarbstoffe sollen sauerstoffhaltig sein und sind für Fettsäureester von Phytosterinen gehalten worden. ZOPF unterscheidet derartige „Carotinine" von den eigentlichen Carotenen („Eucarotinen"); es wäre denkbar, daß hier natürliche Ketene, $R_2C{=}CO$ (STAUDINGER, Chem. Ber. 38), vorliegen. Natürliche Oxydationsprodukte des Carotens können zwar vorkommen, ein solches ist z. B. das Xanthophyll (Kap. XXIII); ein ev. gefundener Sauerstoffgehalt muß jedoch mit Vorsicht gedeutet werden, da einerseits die Carotene unter der Isolierung schwer vor Oxydation zu schützen sind, andererseits, weil sie nicht leicht von den Phytosterinen völlig getrennt werden können. Die eigentlichen Phytosterine sind auch nicht gefärbt. Oft sind wohl die „Carotinine" nur Mischungen gefärbter Carotenkohlenwasserstoffe mit Phytosterinen. So konnte z. B. HILGER zeigen, daß das „Carotinin" der *Calendula*-Blumen, neben einem Kohlenwasserstoff, Fettsäureester eines zweiwertigen Phytosterins, $C_{26}H_{42}(OH)_2$, F. 229 bis 230°, enthält.

Carotene sind gelbrote, kristallisierende, optisch-aktive Kohlenwasserstoffe von charakteristischem Absorptionsspektrum. In Wasser,

verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich, aber in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, auch in Fetten und Ölen lösen sie sich leicht. Man findet sie demgemäß oft gelöst in Pflanzenfetten als Lipochrome.

Caroten gibt mit konz. H_2SO_4 eine tiefblaue Farbenreaktion, ebenso mit Salzsäure und Phenol oder Thymol.

Ob Carotene ungleichen Ursprunges alle identisch sind, läßt sich noch nicht sagen, ist auch wohl nicht wahrscheinlich. Jedoch konnte WILLSTÄTTER in einer eingehenden Untersuchung (Ann. 355) keinen Unterschied zwischen dem Caroten der grünen Blätter und dem der gelben Rübe finden. Im allgemeinen scheint große Ähnlichkeit zwischen den gelbroten Farbstoffen der Carotengruppen zu herrschen.

Carotene sind in zahlreichen Organen aller Pflanzengruppen gefunden worden. Alle gelben und roten, an das Plasma (in Chromatophoren) gebundenen Blumenfarbstoffe gehören hierher, und das gleiche gilt von den meisten gelben bis hochroten Pigmenten in Früchten (z. B. Tomaten) und Arillen (z. B. von *Taxus baccata*).

Citronenschalen enthalten dagegen einen in Wasser löslichen, vermutlich mit Hesperidin verwandten Farbstoff. Ob „Crocin" im Safran ein Caroten ist, weiß man nicht mit Sicherheit; es wird durch konz. H_2SO_4 blaugefärbt und soll ein Glucosid des Crocetins sein, dieses löst sich in Alkalien und bildet kristallisierende Salze.

In Algen und Pilzen sind Carotene sehr häufig, sie bilden den Farbstoff von roten Dauersporen, von Uredineen, *Trentepohlia*, *Peziza*, *Lycogala*, in gelbroten Bakterienkolonien (ZOPF) usw. Zusammen mit Chlorophyll findet sich Caroten in sowohl grünen wie gefärbten Chromatophoren der Algengruppen. Licht ist für die Synthese der Carotene nicht notwendig, beschleunigt dieselbe aber erheblich.

Darstellung und Bestimmung. Obwohl die Carotene sich sehr häufig vorfinden, ist ihre Darstellung im reinen Zustande keine leichte Aufgabe, hauptsächlich wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Licht und Luft. Der Farbstoff wird, wie erwähnt, schnell durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und gebleicht.

Bei der Extraktion des getrockneten Pflanzenmaterials mit Äther oder CS_2 wird Caroten mit Fetten und Phytosterinen ausgelöst, worauf die Fette durch Verseifung entfernt werden können. Größere Schwierigkeiten bietet die Trennung von den Phytosterinen, welche nebst dem Caroten sich im Verseifungsrückstand finden. Wird dieser aus Holzgeist oder aus Aceton umkristallisiert, so bleibt Caroten in der Lösung. Kristallisierte Präparate sind nach dieser Methode nicht erhalten worden. ARNAUD gewann, jedoch in ganz geringer Ausbeute, kristallisiertes Caroten aus gelben Rüben, indem er den Saft mit basischem Bleiacetat fällte und die Fällung, welche Caroten durch Absorption mitreißt, mit CS_2 extrahierte. Anhaftendes Fett wird durch kalten Petroläther entfernt. Man kann auch den Verseifungsrückstand durch Chloroform extrahieren und das Caroten durch reichlichen Alkoholzusatz zur Kristallisation bringen. Mikrochemisch kann Caroten in Kristallform aus einigermaßen konzentrierten Lösungen durch alkoholisches Kali oder verdünnte Säuren abgeschieden und dadurch z. B. in Chloroplasten

nachgewiesen werden. Zu quantitativen Bestimmungen ist man noch auf kolorimetrische Vergleiche angewiesen.

Caroten aus der gelben Rübe ist der am längsten bekannte und am besten untersuchte Repräsentant der Gruppe. Nach WILLSTÄTTERS schönen Untersuchungen (Ann. **355** [1907]) ist es ein Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{56}$, welcher ein Jodadditionsprodukt $C_{40}H_{56}J_2$ liefert.

In den Parenchymzellen der gelben Rübe kommt Caroten in stabförmigen oder dreikantigen Kristallen vor, deformiert durch Druck der Leukoplasten (farblosen Plasmakörper), von welchen sie abgesondert werden. Reines Caroten kristallisiert gut in rhombischen Tafeln, F. 169°, $[\alpha]_D^{15} = -30{,}17°$, und hat ein Absorptionsspektrum mit zwei Banden: I. λ 488 bis 470, II. λ 456 bis 438 in alkoholischer Lösung. Dasselbe Caroten soll (nebst Xanthophyll) die herbstliche Gelb- bis Rotfärbung der Blätter bewirken.

Ein **Dicaroten**, F. 170°, ist für Tomaten (*Solanum lycopersicum*) angegeben (Ch. Zbl. 1905, I).

Caroten soll als wesentlicher Bestandteil der Chloroplasten später besprochen werden, in Zusammenhang mit den Aufgaben dieses Farbstoffs für das Pflanzenleben.

Kap. XVII. Harze.

Die natürlichen Harze sind amorphe, spröde, gewöhnlich gelbbraune Pflanzensekrete, welche sich vorzugsweise im Holz und in der Rinde, ferner in Blättern bilden und sich durch eigens dafür bestimmte, fast ausnahmslos schizogen angelegte Sekrettaschen und Gänge abscheiden. Andere Harze werden von Hautdrüsen sezerniert. Als primäre Pflanzenprodukte treten oft dicke und klebrige, halbflüssige Lösungen von Harzen in Terpenen (Terpentinöl) auf; sie werden Balsame und Terpentin genannt. Sie entfließen den Stämmen und Wurzeln oder bilden wasserdichte Überzüge über junge Sprossen, sowie Knospenschuppen.

Weit ergiebiger als die natürliche (physiologische) Harzsekretion ist indessen der Harzfluß, welcher an beschädigten Pflanzenteilen stattfindet und zur Bildung eines wasserdichten Wundüberzuges führt. Dieses pathologische Harz tritt, oft in beträchtlicher Menge, aus einem System von anastomosierenden Sekretgängen im Wundholz aus; es ist beinahe das einzige, welches technische Bedeutung besitzt. Gewisse Pflanzen, wie *Styrax benzoin*, sondern überhaupt nur nach Verwundung Harz ab. Die Harzsynthese findet in äußeren Wandschichten der die Drüsenwände bildenden Zellen statt, auf Kosten des aus dem Protoplasma herausdiffundierenden Materials, und das Harz tritt somit von Anfang an nur extrazellular auf.

Zuerst oft nur schwach oder gar nicht gefärbt, trocknen die Harzsekrete an der Luft und färben sich dabei unter Erhärtung dunkler.

Das Trocknen beruht teilweise auf der Verdunstung der Terpene, aber in erster Linie auf ihrer Oxydation zu festen, nicht flüchtigen Stoffen. Schon aus dieser Bildungsweise geht eine Verwandtschaft zwischen Harzen und Terpenen hervor. Gewisse Harzbestandteile, vor allem die Resene (s. unten), verhalten sich wie sauerstoffarme Terpenderivate und einige haben sich bereits bei näherer chemischer Untersuchung als solche erwiesen. Damit treten auch Berührungspunkte mit den Phytosterinen hervor, mit welchen die Harze mehrere Farbenreaktionen oft gemeinsam haben, nämlich LIEBERMANNs Cholestolreaktion, SALKOWSKI-HESSEs und MACHs Reaktion (S. 131 u. 132). Viele Harze enthalten gerbstoffartige Bestandteile, und in den meisten sind freie oder veresterte Säuren vorherrschend.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Sucht man das oben erwähnte allgemeine Verhalten der Harze in eine chemische Charakteristik derselben zusammenzufassen, wird man mit TSCHIRCH, welcher nebst seinen Schülern diese Gruppe eingehend bearbeitet und eine Monographie derselben verfaßt hat (Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl. Leipzig 1906), folgende Harzbestandteile unterscheiden:

I. Harzsäuren oder Resinolsäuren.

II. Harzalkohole und -phenole ohne Gerbstoffcharakter: Resinole.

III. Harzphenole mit Gerbstoffcharakter: Resinotannole.

In Harzen sind diese Alkohole und Phenole teils frei, teils mit Harzsäuren oder anderen Säuren zu Estern verbunden, welche Resine genannt werden.

IV. In Alkalien unlösliche Resene.

Außer diesen spezifischen Harzbestandteilen und den Terpenen, welche in Harzflüssen als Lösungsmittel für die festen Harze dienen, trifft man in Balsamen und Harzen viele früher besprochene Körper, wie den Kohlenwasserstoff Styrol; die Alkohole Benzylalkohol, Phenylpropylalkohol, Zimtalkohol und Borneol; die Aldehyde p-Oxybenzaldehyd und Vanillin; die Säuren Bernsteinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Zimtsäure, p-Cumarsäure, Dioxyzimtsäuren (Kaffee- und Ferulasäuren) und das Lacton Umbelliferon. Die meisten dieser Stoffe stehen untereinander in naher Beziehung (s. Kap. VIII bis XI) und gehören zu einigen in den Pflanzen vorherrschenden Typen, z. B. dem Protocatechutypus (vgl. Protocatechusäure, S. 94). Die Umbelliferenharze enthalten Pflanzenschleim und Gummi, die Convolvulaceenharze Zucker, das Gummigutt einen gelben Farbstoff und Gummi.

Die Harze sind unlöslich in Wasser und Säuren, lösen sich aber leicht in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Alkohol und Chloroform, jedoch nicht oder nur schwierig in Ligroin oder Petroläther. Von Alkalien werden sie mehr oder weniger vollständig unter Bildung von Harzseifen oder Alkalisalzen der Harzsäuren gelöst, welche zum Leimen des Papieres Anwendung finden. Der Gehalt an freien

Säuren ist wechselnd. Gewisse Harze, wie diejenigen der Nadelbäume, bestehen beinahe ausschließlich aus freien Harzsäuren.

Analyse. Man bestimmt bei Harzen wie bei Naturfetten experimentell eine „*Säurezahl*" (mg NaOH, welche zur Neutralisation von 1 g Harz erforderlich sind) und eine „*Esterzahl*" (mg NaOH, welche außerdem zur Neutralisation eines Gramms nach der Hydrolyse verbraucht werden). Die Summe der beiden bildet die „*Verseifungszahl*". Auch eine *Jodzahl* (g Jod, welche von 100 g Harz aufgenommen werden) kann bestimmt werden und gibt Aufschluß über die Anzahl vorhandener Äthylenbindungen. Oft finden sich Acetyl- und Methoxylgruppen in den Harzen, die Anzahl der letzteren wird wie gewöhnlich nach Zeisels Methode bestimmt (S. 33). Obwohl die Harze selbst amorph sind, kristallisieren doch viele ihrer Bestandteile im reinen Zustande.

Für die chemische *Trennung* der Harzbestandteile ist es oft vorteilhaft, eine ätherische Lösung des Harzes zuerst mit Ammoniumcarbonat und mit Sodalösung mehrmals auszuschütteln. Nachdem die freien Säuren in dieser Weise entfernt worden sind, verseift man mit Kali. Aus dem Rückstande können ev. flüchtige Bestandteile, wie Terpene, mit Dampf abdestilliert werden. Es bleiben die nicht flüchtigen Resene zurück.

Harzsäuren.

Dieselben gehören zu den besser studierten Harzkomponenten, sind aber bei weitem noch nicht aufgeklärt, da ihre Isolierung aus den natürlichen Mischungen isomerer und isomorpher Säuren erhebliche Schwierigkeiten darbietet. Die Coniferensäuren wenigstens dürften *Carboxyl* enthalten, sie lösen sich in Alkalicarbonaten. In einigen Fällen kann man es als bewiesen ansehen, daß eine wirkliche, wenn auch nicht direkte Verwandtschaft mit den Terpenen vorliegt. Das Kolophonium liefert bei der trockenen Destillation Dipenten. Tschirch zeigte (1900), daß bei der Destillation von Coniferenharzsäuren *Reten* auftritt, ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ von der Struktur:

CH_3

C_3H_7

welcher als *1-Methyl-4-isopropylphenanthren* zu bezeichnen ist. Vesterberg ist es 1903 gelungen, die Abiëtinsäure mit Schwefel in Reten überzuführen. Man ist demnach berechtigt, diese und ähnliche Säuren als Retenderivate anzusprechen. Derselbe Kern findet sich in einem fossilen Harz *Fichtelit* oder *Perhydroreten*, $C_{18}H_{32}$. In beiden Fällen kommt die bei den Terpenen gewöhnliche Methyl-Isopropylgruppierung zum Vorschein.

Verschiedene Pflanzenarten unterscheiden sich nicht in dem Grade, wie man früher annahm, durch spezifische Säuren, sondern dieselben finden sich in vielen verwandten Formen gemischt in Verhältnissen, welche nicht bloß mit den Arten, sondern auch innerhalb jeder Art mit der Jahreszeit und mit anderen Umständen wechseln. Das sogenannte Überwallungsharz, welches als Wundüberzug abgesondert wird, ist nicht

von derselben Art wie das normale Harz der Nadelbäume. Am reichsten an Säuren sind die Harze der Nadelbäume; der natürliche Verdunstungsrückstand sowie der Destillationsrückstand von Terpentin (Galipot bzw. Kolophonium) bestehen hauptsächlich aus freien Säuren. Viele kristallisieren. Die natürlichen Säuren sind labil und empfindlich gegen Erhitzung, wobei sie in beständigere Isomere, die Säuren des Kolophoniums, übergehen; außerdem oxydieren sie sich leicht zu braunen, amorphen Oxy(?)säuren. Andere, wie die Pimarsäure, sind im reinen Zustande beständig.

Abiëtinsäure ist der Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums und der Harze unserer gewöhnlichen Nadelbäume. Findet sich auch im französischen Kolophonium. Gibt LIEBERMANNS Cholestolreaktion. Die Zusammensetzung $C_{19}H_{28}O_2$ wurde nach MACHS Formel früher gewöhnlich angenommen, und die Säure zerfällt bei der Destillation in CO_2 und den Kohlenwasserstoff Abiëten, $C_{18}H_{28}$(?), identisch mit Kolophen und Diterebenthyl. Bei der Destillation mit Schwefel unter vermindertem Druck liefert Abiëten Reten, unter gewöhnlichem Druck hauptsächlich einen damit isomeren Stoff; Abiëtinsäure wäre demgemäß nach EASTERFIELD und BAGLEY eine Dekahydroretencarbonsäure (J. Chem. Soc. **85** [1904]). VESTERBERG, welcher schon früher gezeigt hatte, daß die Abiëtinsäure selbst mit Schwefel Reten liefert, hält jedoch neuerdings die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ als festgelegt (Chem. Ber. **40**). Nach KLASON und KÖHLER ist die Abiëtinsäure ein Gemenge der primären Sapinsäuren (s. unten) des Harzes und ihrer Umwandlungsprodukte. Die Eigenschaften sind auch ziemlich unbestimmt, F. 153 bis 165°; gewisse Arten sind rechts-, andere linksdrehend. Gibt keine charakteristischen Salze.

Pimarsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, sind dem französischen Kolophonium und dem Galipot *(Pinus pinaster)* eigentümlich. Wenigstens drei Formen.

Dextropimarsäure ist völlig rein erhalten worden, schmilzt bei 210 bis 211°; $[\alpha]_D = +72{,}5°$, kristallisiert gut und gibt zum Unterschied von der Abiëtinsäure nach Auflösen in warmem Ammoniak ein kristallisierendes, saures Ammoniumsalz (VESTERBERG, Chem. Ber. **19** und **40**).

Lävopimarsäure kristallisiert; F. etwa 150°, $[\alpha]_D = -272°$.

Kolophonsäuren, isomer mit den vorigen; im Kolophonium des Fichtenharzes (KLASON und KÖHLER, J. pr. Chem. [2] **73**).

Als isomorphe Säuren kristallisieren sie zusammen. α-Kolophonsäure, Prismen, F. 198 bis 199°, $[\alpha]_D = -60°$, ist schwerer löslich als β-Kolophonsäure, welche noch nicht ganz rein erhalten wurde und rechts dreht.

Die Kolophonsäuren dürften indessen ebensowenig wie die übrigen hier erwähnten Säuren aus dem Kolophonium im natürlichen Harz vorkommen, sondern sich in der Wärme durch Umlagerung der primären

Sapinsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, bilden (KLASON und KÖHLER, a. a. O.). Das weiße kristallinische Winterharz der Fichte, welches man sparsam unter der Rinde antrifft, ist terpenfrei und besteht ausschließlich aus diesen Säuren,

welche auch im gewöhnlichen Sommerharz vorkommen dürften. Die schwerer lösliche α-Sapinsäure ist stark linksdrehend; die β-Säure hat ein schwächeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen. In reinem Zustande noch unbekannt; an der Luft gehen sie über in $C_{20}H_{30}O_3$ und noch sauerstoffreichere, amorphe, braune Säuren, von welchen sich die Sapinsäuren durch ihre Löslichkeit in Petroläther unterscheiden.

Eine andere isomere, aber inaktive, kristallisierende Säure, F. 171°, ist im Sandarakharz (von *Callitris quadrivalvis* und *verrucosa*) gefunden worden.

Pimarolsäure, $C_{18}H_{26}O_2$, in zwei isomeren Formen, macht 50 Proz. des französischen Kolophoniums (s. oben) aus.

Harzsäuren sind ferner Hauptbestandteile der Copaïvabalsame (von *Copaïfera*-Arten) und der Copale (von *Trachylobium* u. a.).

Illurinsäure, $C_{20}H_{28}O_3$, im afrikanischen Copaïvabalsam (von *Hardwichia* ?) und im Maracaibobalsam (von *Caesalpinia* sp.). Kristallinisch, F. 128 bis 129°. Enthält zwei Äthylenbindungen.

Resinole.

Zu dieser Gruppe gehören meist kristallisierende Stoffe teils von Alkoholcharakter (unlöslich in Alkalien), teils von Phenolcharakter. Der best bekannte Repräsentant der ersteren ist das **Amyrin,** ein S. 129 erwähnter Terpenalkohol, welcher einen wesentlichen Teil des Elemiharzes bildet. Ähnliche Resinole wurden im Guttapercha gefunden.

Resinole vom Phenoltypus werden im Überwallungsharz der Nadelbäume angetroffen (M. BAMBERGER), z. B.:

Pinoresinol, $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OH)_2$, wird von *Picea excelsa* und *Pinus nigra* gebildet.

Lariciresinol, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$, im Lärchenharz. Steht den sogenannten Säuren des Guajakharzes (von *Guajacum officinale* und *sanctum*) nahe; dieses Harz enthält:

a) **Guajakharzsäure,** $C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OH)_2$;

b) **α-Guajaconsäure,** $C_{22}H_{24}O_6$ oder $C_{22}H_{26}O_6$, welche die bekannte Blaufärbung des Harzes durch Oxydationsmittel bedingt. Dabei entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_9$, welche mit SO_2 die α-Guajaconsäure regeneriert. F. 73°.

c) **β-Guajaconsäure,** $C_{21}H_{26}O_4$, schwerer löslich in Benzol als die α-Säure, schmilzt bei 127° und wird durch Oxydationsmittel nicht blau gefärbt. Ist nach P. RICHTER ein Kondensationsprodukt des Tiglinaldehyds, Kreosols (Monomethyläther des 1-Methyl-3,4-dioxybenzols) und des Pyrogalloldimethyläthers.

$$CH_3.CH:C(CH_3)CH<\begin{matrix}C_6H(C_2H_5)(OCH_3)(OH)_2\\C_6H_2(OH)(OCH_3)_2\end{matrix}$$

α-Guajaconsäure

$$CH_3.CH:C(CH_3).CH<\begin{matrix}C_6H_2(OH)(CH_3)(OCH_3)\\C_6H_2(OH)(OCH_3)_2\end{matrix}$$

β-Guajaconsäure

d) **Guajacinsäure,** zum Unterschied von den vorigen unlöslich in Benzol. Ist vielleicht ein Tannol.

Benzoresinol, im Benzoë, und **Storesinol,** im Styrax.

Zusammensetzung einiger wichtigeren Harze

(nur bekannte Bestandteile aufgenommen).

Name	Herkunft	Zusammensetzung
		a) Tannolharze (echte). Enthalten Tannolester.
Benzoë (Sumatra-)	*Styrax benzoin*	Zimtsäureester des Benzoresinotannols und Benzoresinols.
Benzoë (Siam-)	*Styrax benzoin*	Benzoësäureester " " " "
Perubalsam	*Myroxylon pereirae*	Benzoë- und Zimtsäureester des Benzylalkohols, freie Zimtsäure, Vanillin, Zimtsäureester des Peruresinotannols.
Tolubalsam	*M. toluifera*	Zimtsäureester des Toluresinotannols, Vanillin.
Gelbes Acaroid	*Xanthorrhoea hastile*	p-Cumarsäureester des Xanthoresinotannols, p-Oxybenzaldehyd, wenig Zimtsäure.
Rotes Acaroid	*X. australe*	p-Cumarsäureester des Erythroresinotannols, etwas Benzoësäure.
Palmendrachenblut	*Calamus draco*	Benzoësäureester des Dracoresinotannols, Dracoresen.
Aloëharz	*Aloë succotrina* u. a.	p-Cumarsäureester bzw. Zimtsäureester des Aloresinotannols.
		(Gummiharze.)
Ammoniacum	*Dorema ammoniacum*	Salicylsäureester, Buttersäure- und Isovaleriansäureester des Ammoresinotannols, Gummi.
Asa foetida	*Ferula asa foetida* und *F. narthex*	Ferulasäureester des Asaresinotannols, etwas Vanillin, Gummi, flüchtige Öle.
Galbanum	*F. rubricaulis*	Gibt bei der trockenen Destillation Umbelliferon.
		b) Resinolharze.
Guajak	*Guajacum officinale* und *sanctum*	Guajakharzsäure, α- und β-Guajaconsäure, Guajacinsäure, Gummi.
Manila-Elemi	*Canarium commune*	α- und β-Amyrin (20 bis 25 Proz.), Elemisäuren (10 Proz.), Resen (30 bis 35 Proz.).

Name	Herkunft	Zusammensetzung
Styrax amerikanischer	*Liquidambar styracifluum*	Zimtsäure, Styracin (Zimtsäureester des Zimtalkohols).
Styrax orientalischer	*L. orientale*	Zimtsäureester des Phenylpropylalkohols und des Storesinols.
Bernstein	*Pinus succinifera*	Bernsteinsäureester des Succinoresinols (70 Proz.), etwas Isoborneol.
Überwallungsharz von	*P. nigra*	Kaffeesäureester und Ferulasäureester des Pinoresinols.
	Larix decidua	Lariciresinol.
		c) Resinolsäureharze.
Fichtenharz	*Picea excelsa*	α- und β-Sapinsäure, „Abiëtinsäure".
Kolophonium amerik.	*Pinus australis*	Abiëtinsäure.
Kolophonium französ.; Galipot	*Pinus pinaster*	Dextropimarsäure und Lävopimarsäure, Abiëtinsäure.
Canadabalsam	*Tsuga canadensis*, *Abies balsamea*	Harzsäuren 63 Proz., Resen 12 Proz., Terpene 24 Proz.
Sandarak	*Callitris quadrivalvis*, *C. verrucosa*	Inaktive Pimarsäure, Callitrolsäure, d-Pinen und ein Diterpen.
Copaïvabalsam amerik.	*Copaïfera*-Arten	Copaïvasäuren, viel flüchtige Öle.
Copaïvabalsam afrik.		Illurinsäure und andere Säuren, viel ätherische Öle.
Sansibar-Copal	*Trachylobium verrucosum*	Trachylolsäure (80 Proz.), Isotrachylolsäure, Resene.
		d) Resenharze.
Dipto-Dammar	*Shorea sp.*	α-Dammaroresen (40 Proz.), β-Dammaroresen (22,5 Proz.), Dammarolsäure (23 Proz.).
Mastix	*Pistacia lentiscus*	α-Masticoresen (30 Proz.), β-Masticoresen (20 Proz.), α- und β-Masticonsäure (38 Proz.) und andere Säuren.
Olibanum	*Boswellia Carteri*	Olibanoresen (33 Proz.), Boswellinsäure (33 Proz.).
		e) Glucoresine.
Jalapenharz	*Exogonium purga*	Jalapin und Convolvulin (Harzglucoside).
Scammonium	*Convolvulus scammonia*	

Resinotannole.

Amorphe und gefärbte, aromatische Harzalkohole mit Gerbstoffeigenschaften; werden durch Eisenchlorid gefärbt. Finden sich als Resine im Benzoëharz, Peru- und Tolubalsam, Drachenblut und Acaroidharz, sowie in Umbelliferenharzen (Ammoniakgummi, Galbanum und Asa foetida). Viel kohlenstoffreicher als die Gerbstoffe, im übrigen wenig bekannt. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefern die Tannole aromatische Kohlenwasserstoffe, bei der Oxydation mit HNO_3 bald Pikrinsäure (die Benztannole), bald Trinitroresorcin (die Umbelliferentannole).

Resene.

Indifferente, ihrer Natur nach unbekannte, meist amorphe Stoffe, welche weder Alkohole, noch Säuren, noch Ester oder Lactone sind. Am meisten Resene enthalten die Burseraceenharze (Myrrhe, Weihrauch), ferner Mastix (von *Pistacia lentiscus*) und die Dipterocarpaceenharze, z. B. das Dammarharz von *Shorea*, welches bis zu 63 Proz. Dammaroresene enthält. Tschirch hat Resene unter anderem in Coniferenharzen, z. B. im Canadabalsam und im Terpentin gefunden.

Kap. XVIII. Übrige alicyklische Pflanzenstoffe.

Derivate von hydrierten aromatischen Kernen, welche nicht zu den bis jetzt behandelten Körperklassen gehören, kommen zwar nicht in größeren Mengen vor, dürften aber doch im Pflanzenreich, zumal in Milchsäften, recht verbreitet sein. Man hat ihnen auch physiologische Bedeutung beigelegt als mutmaßliche Zwischenprodukte bei der biologischen Synthese aromatischer Stoffe aus Körpern mit offener Kohlenstoffkette.

a) Alkohole.

```
         CH2
HOHC/  \CHOH
    |    |
HOHC\  /CHOH
        CHOH
```

d-Quercit, Pentaoxyhexahydrobenzol, ist ein zuerst in den Eicheln („Eichelzucker"), später im Tubocurare und in den Samen von *Syzygium jambolanum* gefundener cyklischer Polyalkohol, welcher große Ähnlichkeit mit den Zuckeralkoholen (Kap. I) besitzt. Der ringförmige Bau ergibt sich aus der Bildung von Chinon und Hydrochinon beim Schmelzen mit Kali. Die isolierte Quercitmenge beträgt nur einige Promille des Materials. Große, süße Prismen, F. 234^0; $[\alpha]_D^{16} = +24^0\,16'$.

Einen **l-Quercit** enthalten die Blätter von *Gymnema silvestre*; er ist jedoch nicht der optische Antipode des vorhergehenden ($[\alpha]_D = -73{,}9^0$).

Polygalit in *Polygala amara* ist ebenfalls isomer mit Quercit.

i-Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O$, Hexaoxyhexahydrobenzol (Cyklohexanhexol-1,2,3,4,5,6), ein sechswertiger Alkohol, welcher große, süße, verwitternde Kristalle bildet und sich außer im Muskelsaft in einer

großen Anzahl von Pflanzen findet. In der Fruchtwand unreifer Bohnen („Phaseomannit"), woselbst er bei dem Reifen verschwindet, in *Juglans*-Blättern, in den Samen von *Brassica nigra*, in Pilzen. Spaltprodukt des Phytins (s. d.). Dieser Inosit ist optisch-inaktiv und kann nicht in aktive Komponenten gespalten werden. F. 225° (wasserfrei).

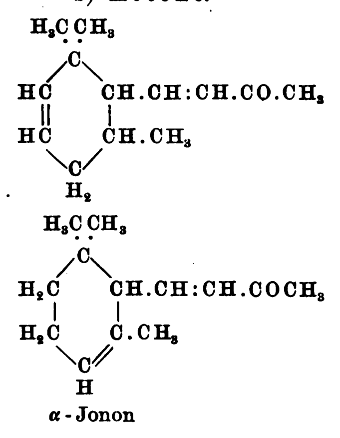
Der Monomethyläther, **Bornesit**, findet sich im Borneokautschuk; der Dimethyläther, **Dambonit**, im Gabonkautschuk. Inosit wird isoliert durch mehrtägige Digerierung der Pflanzenteile mit warmem, 60- bis 70proz. Alkohol und durch Fällen des konzentrierten Extraktes mit basischem Bleiacetat. Zum qualitativen Nachweis des Inosits wird die Substanz nach SCHERER mit HNO_3 auf dem Platinblech nahezu zur Trockne eingedampft, worauf NH_3 und $CaCl_2$ zugesetzt werden. Beim Eindunsten zur Trockne erscheint eine rosenrote Farbe. SEIDEL setzt an Stelle von $CaCl_2$ Strontiumacetat zu und erhält Grünfärbung und einen violetten Niederschlag; durch diese Probe können noch 0,3 mg Inosit aufgefunden werden.

Obwohl Inosit kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kennt man natürliche Methyläther von stereoisomeren, optisch-aktiven Inositen:

Pinit, $C_7H_{14}O_6$, ist ein rechtsdrehender, stark süßer Methyläther von d-Inosit, welcher im Harz von *Pinus Lambertiana* und im Cambialsaft der Nadelbäume vorkommt, sowie auch im Milchsaft gewisser Kautschuk liefernder Lianen von Madagaskar („Matizit"); in Sennablättern („Sennit") usw. F. 190°, $[\alpha]_D^{28} = +80{,}2°$.

Quebrachit, der Methyläther von l-Inosit, ist der optische Antipode des Pinits (TANRET, C. r. **109**). In der Quebrachorinde *(Aspidosperma)* und im Milchsaft von *Hevea brasiliensis*.

b) Ketone.



α-Jonon

Iron, $C_{13}H_{20}O$, ein Tetrahydrobenzolderivat, welches den Veilchenduft der Blüten von *Viola odorata* und des Wurzelstockes von *Iris florentina* verursacht. Flüssigkeit, Kp. 144° (bei 16 mm Druck).

Jonon, isomer mit dem vorigen, unterscheidet sich von diesem durch die Lage der einen Doppelbindung. Kommt selbst in zwei bindungsisomeren Formen vor, α- und β-Jonon, welche (technisch) durch Kondensation von Citral (S. 7) mit Aceton in schwach alkalischer Lösung gewonnen werden (TIEMANN). Nach Veilchen riechendes Öl, in Pflanzen nicht gefunden.

c) Carbonsäuren.

Chinasäure, Tetraoxyhexahydrobenzoësäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, tritt, an Kalk und an Alkaloide gebunden, reichlich in den Chinarinden auf, ferner in Kaffeebohnen, in Rübenblättern, in Blättern von *Vaccinium myrtillus*, im Heu usw. Ist ein gutes Nährsubstrat für Bakterien, welche Chinasäure in Protocatechusäure umsetzen können. Vielleicht findet diese Reaktion auch in höheren Pflanzen in analoger

Weise statt. Aus der Chinasäure dürfte in den Ericaceen Hydrochinon und Arbutin hervorgehen, vgl. S. 81.

```
      CH.CO.O
     /  \     |
H2C    C——CH.C4H9
 |      ||
H2C    CH
   \   /
     C
     H2
 Sedanolid
```

Sedanolsäure, eine Alkoholsäure, $C_{12}H_{20}O_3$; deren Lacton:

Sedanolid, $C_{12}H_{18}O_2$, sowie die entsprechende Ketonsäure:

Sedanonsäure, $C_{12}H_{18}O_3$, sind Derivate von Tetrahydrobenzoësäure, welche sich in den schwer flüchtigen Fraktionen des Sellerieöls (von *Apium graveolens*) finden. Sedanolid verleiht diesem Öl seinen eigentümlichen Geruch und findet sich ferner im Petersilienöl; es ist dickflüssig.

Shikimisäure, $C_6H_6(OH)_3.CO_2H$, 2,4,5-Trioxy-Δ^6-tetrahydrobenzoësäure(1), ist in den Früchten von *Illicium anisatum* und (spurenweise) in *I. verum* enthalten. Einbasische Säure, F. 184°; $[\alpha]_D = -246,3°$.

```
   HC7H15
     ..
H2/    \OH.CH3
  |     |
H2\    /H.CO2H
     ..
   HC7H15
```

Phellonsäure, $C_{22}H_{43}O_3$, eine im Kork enthaltene, gesättigte, alicyklische, einbasische Säure, für welche nebenstehende Struktur angegeben wird (M. v. SCHMIDT, Monatsh. f. Ch. **25**); ist somit ein Derivat der Hexahydrobenzoësäure. F. 96°; wird von Chlorzinkjod rotviolett gefärbt. Ein Gehalt von 8 Proz. ist im Kork von *Quercus suber* gefunden worden, dieser soll außerdem 36 Proz. **Suberinsäure,** $C_{17}H_{30}O_3$ (halbflüssig), und ferner eine geringe Menge **Phloionsäure,** $C_{12}H_{21}O_4$ (feine, weiße Nadeln, F. 121°), enthalten.

Cyklogallipharsäure, s. S. 99.

Der scharfe Geschmack der Ranunculaceen rührt von einigen giftigen Stoffen her, welche den gleichen Bicyklo-[1,1,3]-heptanring wie das Pinen (S. 124) enthalten dürften.

Anemonen- oder **Pulsatillacampher** ist blasenziehend, wie das der Konstitution nach ihm nahestehende animalische Cantharidin. Man trifft ihn besonders reichlich im Kraut von *Anemone (Pulsatilla) vulgaris,* ferner in anderen Arten derselben Gattung und in *Ranunculus*-Arten. Spaltet sich von selbst in Isoanemonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, und Anemonin.

```
      H
    / | \
H2/   |  \=CH.CO
  | OC|   |     |
H2\    \—CO.O
    \    /
      H2
  Anemonin
```

Anemonin, $C_{10}H_8O_4$, ein in langen Nadeln kristallisierendes Säureanhydrid, F. 150 bis 152°, welches von Basen mit roter Farbe gelöst wird. Säuren fällen aus der Lösung

Anemoninsäure, $C_{10}H_{10}O_5 + H_2O$, F. 116 bis 117° amorph, zweibasisch. Ob Anemonin und Anemoninsäure schon in den Pflanzen vorgebildet sind, steht nicht fest.

Derivate hydrierter Naphtaline.

Santonin oder **Cinin,** $C_{15}H_{18}O_3$, der wirksame Bestandteil in den „Wurmsamen“ oder den Blütenköpfchen von *Artemisia maritima,* sowie ihren nächsten Verwandten auf den kirgisischen Steppen. Farblose Kristalle, F. 169 bis 170°; $[\alpha]_D = -171,4°$. Santonin kann durch die Rotfärbung der Kristalle mit alkoholischer Salzsäure erkannt werden. Im Licht färben sich

die Kristalle schnell gelb und zerfallen unter Umlagerung in ein isomeres Chromosantonin (charakteristisch). Löslich in Alkohol, aber nur wenig in heißem Wasser, schmeckt bitter, ist giftig und ruft Gelbsehen hervor. Santonin ist ein Lacton, welches sich unter Wasseraufnahme in Alkalien löst. Durch kräftige Reduktion liefert es 1,4-Dimethylnaphtalin (CANNIZARO, E. WEDEKIND, Arch. d. Pharm. **244**). Eine der beiden vorgeschlagenen Formeln ist die folgende:

```
        CH3  H2
        .C   C
       /  \\/ \
   H2C    C    CH—O
    |     |    |    >CO
   OC     C    CH—CH
      \  // \  /    .
        C    C      CH3
        .    H2
       CH3
```

C. Stickstoffhaltige Stoffe.

Kap. XIX. Alkaloide.

Definition und Zusammensetzung. Der Alkaloidbegriff wird nunmehr gewöhnlich im weiteren Sinne des Wortes gefaßt, und man versteht unter Alkaloiden allgemein organische Pflanzenbasen. Es gehören also zu ihnen alle Pflanzenprodukte von ausgeprägt basischen Eigenschaften, unabhängig von der Stellung, welche sie im übrigen in dem chemischen System einnehmen. Diese Definition hat sich als die natürlichste erwiesen. Alle Pflanzenbasen enthalten Stickstoff, können aber in anderer Hinsicht die allergrößten Unterschiede in ihrem molekularen Bau aufweisen. Indessen ist es angebracht, als eigentliche Alkaloide alle heterocyklischen Basen — in welchen der Stickstoff sich in geschlossenem Ring befindet — zu einer besonderen Untergruppe zusammenzufassen. Durch die Arbeiten von LADENBURG, PINNER, PICTET, LIEBERMANN, WILLSTÄTTER, PSCHORR und vielen anderen hat sich in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntnis von der Konstitution der Pflanzenbasen außerordentlich erweitert. Während man früher geglaubt hatte, alle eigentlichen Alkaloide als Pyridinderivate ansehen zu dürfen, weiß man nunmehr, daß nicht nur der Pyridinring (I) den Kern dieser Stoffe bilden kann, sondern ebensowohl der Pyrrolidin- (II), Imidazol- (III), Chinolin- (IV) oder Isochinolinring (V):

I. γ, β', β, α', α, N   II. NH   III. HN N CH   IV. N   V. N

Ferner trifft man unter den Pflanzenbasen aliphatische Derivate des Ammoniaks oder Ammoniumhydrats (oder aromatische mit stickstofffreiem Ring), sowie zur Purin- oder Urinsäuregruppe gehörende Verbindungen. Gewisse Ammoniakderivate enthalten außerdem Carboxyl, welches die basischen Eigenschaften abschwächt oder verdeckt. Alle diese Stoffe der Cholingruppe und Puringruppe, die nicht heterocyklischen Amine und Aminosäuren unterscheiden sich nicht bloß durch ihre Konstitution, sondern auch durch ihre Rolle als intermediäre Abbauprodukte des Stoffwechsels wesentlich von den heterocyklischen Alkaloiden und werden deshalb in besonderen Kapiteln (XX und XXI) behandelt.

In ihrer Eigenschaft als stickstoffhaltige Basen lassen sich alle Alkaloide von Ammoniak bzw. Ammoniumhydrat ableiten und in Rücksicht darauf in primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Basen einteilen. Die ersten, $R.NH_2$, sind selten und kommen unter den eigentlichen Alkaloiden nicht vor; zu ihnen gehören außer den Aminosäuren nur das Adenin in der Puringruppe.

Sekundäre Basen, $R_2:NH$, sind sowohl unter den eigentlichen Alkaloiden als unter den aromatisch substituierten Aminen verhältnismäßig wenig vertreten.

Die Hauptmasse der Alkaloide besteht aus tertiären Basen vom Typus $R_3:N$.

Quaternäre Verbindungen, $R_4 \vdots N.OH$, sind in der Cholin- und Betaïngruppe vertreten (s. nächstes Kap.).

In der Regel, nämlich bei den cyklischen Alkaloiden, ist der Stickstoff in tertiären Basen außerordentlich fest gebunden und kann ohne Zerstörung des ganzen Moleküls nicht entfernt werden. Es kommt dies daher, daß der Stickstoff dem Kern angehört und ein Glied eines geschlossenen Ringes bildet. Die Festigkeit des stickstoffhaltigen Kernes wird jedoch bedeutend verringert, wenn alle fünf Valenzen des Stickstoffs abgesättigt werden, z. B. durch Addition von CH_3J oder durch Hydrierung des Ringes.

Alle primären Amine können unter der Einwirkung von salpetriger Säure die NH_2-Gruppe gegen Hydroxyl vertauschen, und quaternäre Amine (Cholin) können schon durch kochendes Wasser in tertiäre Basen und in Hydroxylverbindungen gespalten werden.

In Verbindung mit dem Alkaloidstickstoff sind keine anderen Alkoholradikale als Methyl, CH_3, aufgefunden worden. Die Anzahl der Methylgruppen kann nach Herzig und Meyers Methode (analog mit derjenigen von Zeisel) bestimmt werden, indem man dieselben durch Erhitzen der jodwasserstoffsauren Salze der Alkaloide als Jodmethyl abspaltet und die Gase in Silbernitratlösung einleitet.

Gewisse Alkaloide sind sauerstofffrei (bekannt sind gegenwärtig 17), aber die meisten sind sauerstoffhaltig.

Der Sauerstoff kann vorhanden sein als

1. Hydroxyl, wodurch die Alkaloide den Charakter von Alkoholen oder Phenolen erhalten, z. B. Morphin. Oft ist der Hydroxylwassertoff durch Methyl ersetzt; solche Methyläther werden durch Erhitzen mit HJ oder HCl auf 150° gespalten. Andere Äther sind in Pflanzenprodukten nicht nachgewiesen. Die Oxyverbindungen verlieren in Analogie mit den α- und β-Oxysäuren (S. 13) Wasser und gehen durch Behandeln mit Chlorzink usw. oder durch Chlorierung mit PCl_5 und darauffolgende Behandlung mit alkoholischem Kali in ungesättigte Stoffe über. Die Anzahl der Hydroxylgruppen wird in gewöhnlicher Weise bestimmt durch vollständige Acetylierung, bzw. Benzoylierung mit Acetyl-, bzw. Benzoylchlorid; die Anzahl der Methoxylgruppen ermittelt man nach Zeisels Methode.

2. **Carbonyl**, CO, in a) **Ketonen**, welche selten sind (z. B. Narcein), b) **Purinderivaten**.

3. **Carboxyl**, CO_2H, in a) **Aminosäuren**, b) **Carbonsäureestern**, c) **Lactonen**, Anhydriden von Alkaloiden, welche sowohl Alkoholhydroxyl als Carboxyl enthalten, d) **Betaïnen**, eine Art intramolekulare Salze zwischen der basischen Gruppe der Alkaloide und ihrem Carboxyl.

Vorkommen und Eigenschaften. Alkaloide sind über alle Klassen des Pflanzenreichs verbreitet, finden sich jedoch hauptsächlich in den höheren. Sie kommen in fast allen natürlichen Familien vor; besonders aber zeichnen sich die folgenden durch Reichtum an Pflanzenbasen aus: Rubiaceen, Apocynaceen, Solanaceen, Papaveraceen, Leguminosen. In einigen größeren Familien fehlen die Alkaloide gänzlich, nämlich bei den Labiaten, Rosaceen und Orchidaceen, was vielleicht zum Teil mit dem hohen Gehalt dieser Pflanzen an flüchtigen Ölen zusammenhängt. Von den eigentlichen Alkaloiden (nicht von den in den folgenden Kapiteln behandelten Gruppen) trifft man auffallenderweise fast nie eine und dieselbe Base in verschiedenen Familien. Es besteht ein naher Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution des Alkaloids, soweit dieselbe sich bis jetzt hat ermitteln lassen, und der Stellung der Mutterpflanze im botanischen System. Bestimmte Alkaloidgruppen oder auch einzelne Basen sind oft charakteristisch für gewisse Familien und sogar für einzelne Gattungen. In alkaloidhaltigen Pflanzenarten trifft man gewöhnlich Gemische aus einer größeren oder kleineren Anzahl nahe verwandter Basen, welche zweifellos gemeinsamen Ursprung besitzen und unter sich im Gleichgewicht stehen; diese Basen lassen sich auch durch einfache chemische Mittel ineinander überführen. Solche gemeinsam auftretende Alkaloide sind teils unter sich isomer, teils homolog, oder auch entstehen sie durch gelinde Reduktions- und Oxydationsprozesse, zuweilen durch Hydrolyse.

Ihrer ausgeprägt basischen Natur zufolge findet man die Alkaloide gewöhnlich nicht im freien Zustande, sondern neutralisiert durch die zahlreichen Säuren des Pflanzenkörpers: Äpfel-, Oxal-, Citronen- und Bernsteinsäure, Gerbsäuren u. a., sowie durch einige spezielle Säuren: Chinasäure bei den *Cinchona*-Arten, Meconsäure im Opium, Aconitsäure, Veratrumsäure und Chelidonsäure bei den Pflanzen mit entsprechenden Namen.

Was die **Lokalisation** der Alkaloide betrifft, so können dieselben in allen Teilen der Pflanze vorkommen; indessen scheinen sie am reichlichsten in **jungen** Organen aufzutreten und bilden sich sowohl während der Keimung wie während der weiteren Entwickelung. Oft dürften sie in den Blättern entstehen, woselbst sie sich um die Gefäßbündel lagern. Von hier aus wandern sie zweifellos zum Stamm und reichern sich im Rindenparenchym an. Selten setzen sich die Alkaloide im älteren Holz ab (Berberin). Alle Teile der Früchte und der Samen können Pflanzenbasen enthalten: Das Pericarp (bei *Conium*), die Samenschale (*Atropa*,

Datura, Hyoscyamus), das Endosperm (*Areca, Strychnos,* Ranunculaceen), das Perisperm *(Piper)*, die Cotyledonen *(Lupinus).* Bei *Papaver* u. a. finden sich die Basen im Milchsaft.

Die wichtigste Eigenschaft der Alkaloide, ihre physiologisch spezifische Wirkung auf den Tierorganismus, ist chemisch noch unerklärt, aber wahrscheinlich wenigstens teilweise verknüpft mit dem basischen Charakter. Beinahe alle sind farblose Körper (Ausnahmen bilden Berberin, Sinapin und Harmalin, welche gelb sind, und das rote Sanguinarin). Die Salzlösungen des Chinins und einiger anderer Alkaloide fluorescieren. Die Alkaloide und ihre Salze besitzen im allgemeinen bitteren und brennenden Geschmack. Die Mehrzahl derselben, nämlich die sauerstoffhaltigen, sind feste und meist kristallisierende, selten amorphe Stoffe, welche sich bei stärkerem Erhitzen zersetzen. Die sauerstofffreien Basen sind in der Regel unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Mit wenigen Ausnahmen sind die Alkaloide optisch-aktiv, die übrigen sind entweder racemisch (Atropin, Lupanin) oder enthalten kein asymmetrisches Kohlenstoffatom (Piperin, Papaverin u. a.) und sind somit nicht spaltbar.

A. Pyridinalkaloide.

Im Schierling *(Conium maculatum)*, in der Betelnuß *(Areca catechu)*, in den Samen von *Trigonella* und anderen Leguminosen, im Pfeffer, Tabak und Granatapfel trifft man die Alkaloide dieser Gruppe.

Aus dem Schierling sind fünf Alkaloide isoliert worden, Derivate des Hexahydropyridins (Piperidins) oder des Tetrahydropyridins. Am wichtigsten sind:

```
     H2                      H2                  H2
    /C\                     /C\                 /C\
H2C    CH2              H2C    CH           H2C    CH2
 |      |                |     ||            |      |
H2C    CH.CH2.CH2.CH3   H2C    C.C3H7       H2C    CH.CH2.CH(OH).CH3
    \N/                     \N/                 \N/
     H                       H                   H
   Coniin                γ-Coniceïn          Conhydrin
```

d-Coniin, $C_8H_{17}N$, α-Normalpropylpiperidin, kommt in den Früchten zu höchst 1,3 Proz. vor, ferner in allen krautigen Teilen. Rechtsdrehende ($[\alpha]_D^{19} = 15{,}7^0$), stark alkalische, giftige Flüssigkeit, Kp. 168°, in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Zuerst synthetisiert von Ladenburg durch Kondensation von α-Picolin (Methylpyridin) mit Acetaldehyd und Reduktion des dabei entstandenen α-Propenylpyridins zu α-n-Propylpiperidin:

$$C_5H_4N.CH_3 + OCH.CH_3 = C_5H_4N.CH{:}CH.CH_3 + H_2O$$

α-Picolin — Acetaldehyd — α-Propenylpyridin

$$C_5H_4N.C_3H_5 + 8H = C_5H_9NH.C_3H_7$$

α-Propenylpyridin — dl-Coniin

Das synthetische Produkt ist inaktiv, kann aber durch fraktionierte Kristallisation des Bitartrats gespalten werden, so daß eine mit dem natürlichen Coniin identische, aktive Verbindung entsteht.

γ-Coniceïn, $C_8H_{15}N$, im Rohconiin enthalten (bis zu 70 Proz.). Inaktive, sekundäre starke Base, F. 171 bis 172°, in Wasser wenig löslich. Ist 17mal giftiger als Coniin, zu welchem es sich leicht reduzieren läßt.

Conhydrin, $C_8H_{17}NO$, in geringer Menge im Schierling. Blätter, F. 118°, Kp. 225 bis 226° ohne Zersetzung. Als Hydroxylderivat des Coniins ist es in Wasser leichter löslich als dieses.

Außerdem ein mit dem vorhergehenden isomeres **Pseudoconhydrin**, sowie ein am Stickstoff methyliertes **N-Methylconiin**, $C_9H_{19}N$.

Piperin, $C_5H_{10}N.CO.C_{11}H_9O_2$, Piperidinester der Piperinsäure (S. 94), findet sich von 5 bis 9 Proz. in den Früchten von *Piper nigrum* und *P. longum*. Prismen von äußerst scharfem Geschmack, F. 128 bis 129°. Sehr schwache Base, inaktiv, beinahe unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Piperidin ist eine ammoniakalisch riechende Flüssigkeit vom Kp. 105°, löslich in allen Lösungsmitteln; kann durch direkte Hydrierung von Pyridin mittels Natrium und Alkohol und synthetisch durch Erhitzen von Pentamethylendiaminchlorhydrat (LADENBURG) erhalten werden:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.NH_3Cl \\ CH_2.CH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2.NH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Pentamethylendiaminchlorhydrat — Piperidin

(Formel: Pyridinring mit ·CO, $CH_3.N$—O)

Trigonellin, $C_7H_7NO_2$, N-Methylpyridinbetaïn, in den Samen von *Trigonella foenum graecum* (0,13 Proz.) und *Pisum*, ferner in *Strophanthus*-, Hanf- und Hafersamen, ist ein kristallisierendes, in Wasser sehr leicht lösliches, neutrales Alkaloid ohne physiologische Wirkung. Salzsäure bei 270° spaltet in Chlormethyl und Nicotinsäure.

Die Arecanuß enthält in geringer Menge vier Alkaloide:

(Formel: H–C, H_2C, C.CO_2H, H_2C, CH_2, N, CH_3)

Arecaïdin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, N-Methyltetrahydronicotinsäure, ist nahe verwandt mit Trigonellin. Inaktive, amphotere Substanz, leicht löslich in Wasser. F. 223 bis 224° (unter Zersetzung).

Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, der Methylester des vorigen, ist das Hauptalkaloid der Betelnuß. Stark basisches, farb- und geruchloses Öl, Kp. 209°. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Guvacin, $C_6H_9NO_2$, eine sekundäre Base von neutraler Reaktion; besitzt Phenolcharakter. Vielleicht ein Ketooxypicolin.

Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2$, ist N-Methylguvacin.

In der Tabakspflanze (*Nicotiana tabacum*) hielt man lange Zeit das Nicotin für das einzig vorkommende Alkaloid. Indessen fanden PICTET und ROTSCHY im Tabakssaft 1901 drei neue Basen (Chem. Ber. 34).

(Formel: H_2C—CH_2, HC, CH_2, N, CH_3, Pyridinring mit N)

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, αβ-Pyridyl-N-Methylpyrrolidin nach PINNERS nunmehr allgemein angenommener Formel, findet sich in Tabaksblättern (nicht in den Samen) zu 0,6 bis 8 Proz., und zwar an Äpfel- und Citronensäure gebunden. Bitertiäre, zweisäurige,

linksdrehende Base ($[\alpha]_D^{20} = -163^0$), welche rechtsdrehende Salze bildet. In reinem Zustande geruchlose Flüssigkeit, Kp. 245°, deren Dämpfe erstickend wirken. Synthetisch gewonnen aus dem β-Aminopyridinsalz der Schleimsäure (PICTET). Konnte über das Jodmethylat in Trigonellin übergeführt werden. Kann leicht zu Nicotinsäure (β-Pyridincarbonsäure) oxydiert werden.

Nicoteïn, $C_{10}H_{12}N_2$, besitzt ähnliche Struktur, aber enthält im Pyrrolkern eine Doppelbindung. Kp. 166 bis 167°; linksdrehend.

Nicotellin, $C_{10}H_8N_2$, ist noch wasserstoffärmer, enthält aber keine Äthylenbindung, sondern ist vielleicht Dipyridyl. Nadeln, F. 147 bis 148°.

Nicotimin, $C_{10}H_{14}N_2$, isomer mit Nicotin, ist eine sekundär-tertiäre Base.

Neuerdings fand PICTET (Bull. soc. chim. 1907), im Tabakssaft noch zwei Pyrrolderivate, Pyrrolidin und N-Methylpyrrolin, s. unten.

In der Rinde, besonders der Wurzelrinde (1 Proz.) von *Punica granatum* sind mehrere hierhergehörige, Wurm vertreibende Alkaloide gefunden worden:

Pelletierin, $C_8H_{15}NO$, starke, an der Luft sich bräunende Base. Kp. 195°; rechtsdrehend, racemisiert sich beim Erhitzen. Das vermutlich stereoisomere **Isopelletierin** ist inaktiv. Ferner **Methylpelletierin**, $C_9H_{17}NO$, und:

```
    /CH2—CH———CH2
   /      |     \
H2C      N.CH3   >CO
   \      |     /
    \CH2—CH———CH2
```

Pseudopelletierin, eine inaktive, ziemlich starke Base, welche den Tropaalkaloiden nahe steht (s. unten).

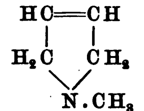
B. Pyrrolidin- und Pyrrolinalkaloide.

Dieselben bilden sich in Solanaceen, in der Cocapflanze, in Lupinen und im Pfeffer.

Die Solanaceen sind reich an giftigen Alkaloiden.

Außer den bereits erwähnten Nicotinalkaloiden enthält der Tabak noch etwas

Pyrrolidin, C_4H_9N (Formel, s. S. 149), stark basische Flüssigkeit, Kp. 86°, und



N-Methylpyrrolin, C_5H_9N. Diese Basen verursachen den schlechten Geruch des Rohnicotins.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, in der Wurzel von *Atropa belladonna*, ist der Ester aus Tropasäure (S. 94) und Tropin oder Tropanol. Diese Base ist bicyklisch, tertiär und besitzt Alkoholcharakter; sie bildet den Kern der meisten Solanaceenalkaloide. Ihr Carboxylderivat ist das Ekgonin, die basische Komponente der Cocaalkaloide (s. unten). Für Tropin und Ekgonin hat WILLSTÄTTER die folgende Struktur ermittelt:

```
H2C———CH———CH2            H2C———CH———CH.CO2H
 |     |     |              |     |     |
 |    N.CH3 CH.OH           |    N.CH3 CH.OH
 |     |     |              |     |     |
H2C———CH———CH2            H2C———CH———CH2
     Tropin                     Ekgonin
```

Das Tropinsalz von Tropasäure verliert bei der Einwirkung von Salzsäure in der Wärme Wasser und geht in Atropin über:

$$\underset{\text{Tropasäure}}{C_6H_5CH(CH_2OH)CO_2H} + \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} = \underset{\text{Atropin}}{C_{17}H_{23}NO_3} + H_2O$$

Künstliche Ester des Tropins mit anderen Säuren sind dargestellt und zeigen zum Teil mydriatische Wirkung (Tropeïne).

Atropin ist ein sehr giftiges Mydriaticum, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser. Prismen, F. 115 bis 116°. Die Synthese aus Suberon, einem inneren, siebengliederigen Keton der Korksäure, hat WILLSTÄTTER durchgeführt (Ann. **317**, **326**). Atropin ist racemisch und läßt sich in die aktiven Formen spalten. Die eine Komponente:

l-Hyoscyamin, ist im Bilsenkraut *(Hyoscyamus niger)* und in der *Mandragora*-Wurzel, ferner in den Samen von *Datura stramonium* nativ. Nadeln, F. 108,5°. Geht beim Erhitzen, auch schon beim Aufbewahren in Atropin über.

Mit Wasser entziehenden Mitteln liefern sowohl Atropin als Hyoscyamin **Atropamin** und **Belladonnin**, zwei wahrscheinlich stereoisomere Basen von der Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_2$, welche auch in Belladonna gefunden sind. Sie werden zu Tropin und Atropasäure (α-Phenylacrylsäure) verseift.

Scopolamin, $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O$, in *Scopolia*-Arten, liefert beim Verseifen Tropasäure und eine Base $C_8H_{13}NO_2$, Scopolin, welche 2 H weniger als Tropin enthält. Scopolamin ist linksdrehend, Scopolin inaktiv. Scopolamin dürfte den größten Teil von LADENBURGs Hyoscin ausmachen.

Atroscin, $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$, im Rhizom von *Scopolia atropoides*, ist inaktiv.

Die Blätter von *Erythroxylon coca* enthalten zahlreiche, einander nahestehende Alkaloide (1,3 Proz.), von welchen 9 isoliert worden sind. Beinahe alle sind Ester des Ekgonins, einer Tropincarbonsäure (s. oben), und liefern bei der Hydrolyse außer Methylalkohol (in einem Fall Äthylalkohol) eine aromatische Säure, wie Benzoësäure, Zimtsäure, Truxillsäuren, Isozimtsäure, Allozimtsäure (S. 91), Homococaïnsäure oder Homoisococaïnsäure. Bis jetzt sind noch nicht alle den genannten Säuren entsprechenden Alkaloide isoliert worden; sie sind auch in der Rinde von *E. coca* sowie in anderen Arten derselben Gattung angetroffen worden.

Ekgonin ist gleichzeitig tertiäre Base, Alkohol und Säure. In Wasser lösliche Prismen ($+ H_2O$); linksdrehend, F. 198 bis 199°. Wie Tropin verliert der Körper leicht Wasser, wobei die ungesättigten Basen Anhydroekgonin bzw. Tropidin entstehen. Die Darstellung von Tropidin aus Anhydroekgonin durch Abspaltung von CO_2 durch Salzsäure bei 280° bildet einen Beweis für den nahen Zusammenhang zwischen Solanaceen- und Cocaalkaloiden.

l-Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, Benzoylekgonin, ist zu höchstens 1 Proz. in Cocablättern enthalten. Schwer lösliche Prismen, F. 98°, linksdrehend. Für die in Chloroform gelöste Base ist $[\alpha]_D^{20} = -16,3°$; das Chlorhydrat zeigt in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -72°$. Das einzige

als lokales Anästheticum wirksame Cocaalkaloid. Wird durch kochendes Wasser in Benzoylekgonin und Methylalkohol gespalten, von Säuren oder Basen in Benzoësäure, Ekgonin und Methylalkohol:

$$\underset{\text{Cocaïn}}{C_{17}H_{21}NO_4} + 2\,H_2O = \underset{\text{Ekgonin}}{C_9H_{15}NO_3} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH}$$

Aus diesen Spaltprodukten kann Cocaïn auch wieder aufgebaut werden.

Cinnamylcocaïn, $C_{19}H_{23}NO_4$, enthält an Stelle des Benzoylradikals das Radikal der Zimtsäure. Bildet den wesentlichen Bestandteil der javanischen Coca. Nadeln, F. 121°, in Wasser und Äther kaum löslich, aber leicht in Alkohol.

α- und **β-Truxillin,** $C_{38}H_{46}N_2O_8$, in Coca von Truxilla in Peru, sind zwei amorphe Isomere von der verdoppelten Molekularformel des Cinnamylcocaïns. Bei der Hydrolyse liefern sie Truxillsäuren:

$$\underset{\text{Truxillin}}{C_{38}H_{46}N_2O_8} + 4\,H_2O = \underset{\text{Truxillsäure}}{C_{18}H_{16}O_4} + \underset{\text{Ekgonin}}{2\,C_9H_{15}NO_3} + 2\,CH_3OH$$

Benzoylekgonin, $C_{16}H_{19}NO_4$, ein partielles Verseifungsprodukt des Cocaïns, kommt in geringer Menge nativ in Cocablättern vor.

Tropacocaïn, $C_{15}H_{19}NO_2$, Benzoylpseudotropeïn, vermittelt den Übergang zu den Solanaceenalkaloiden und wird analog mit diesen nur in Benzoësäure und Pseudotropin gespalten, eine mit Tropin stereoisomere Base (WILLSTÄTTER). Inaktiv, F. 49°.

Hygrin, $C_8H_{15}NO$, ein N-Methylpyrrolidinaceton, ist zu höchstens 0,2 Proz. in peruanischen Cuscoblättern enthalten und wird darin von dem nahestehenden **Cuscohygrin** begleitet.

Die Alkaloide der Lupinensamen enthalten einen Kern von zwei kombinierten Pyrrolidinringen (WILLSTÄTTER und FOURNEAU, Chem. Ber. 35):

```
C——C——C
|  ·  |
|  C  |
|  ·  |
C——N——C
```

Hierher gehören:

Lupinin, $C_{10}H_{19}NO$, in *Lupinus luteus* und *L. niger*. Stark linksdrehende Base ohne Äthylenbindungen, gleichzeitig primärer Alkohol. Leicht lösliche Kristalle mit Fruchtaroma. F. 67 bis 68°, wenig giftig.

Sparteïn, Lupinidin, $C_{15}H_{26}N_2$, nebst dem vorigen in Lupinensamen und in *Cytisus scoparius (Spartium sc.)*. Schweres, in Wasser wenig lösliches, leicht oxydierbares Öl mit coniinartigem Geruch.

Lupanin, $C_{15}H_{24}N_2O$, kommt in *L. albus, angustifolius* und *perennis* in der linksdrehenden Form und racemisch vor. Starke, tertiäre, einsäurige Base, welche in zwei neue Basen, $C_{18}H_{15}NO$ und $C_7H_{11}NO$, gespalten werden kann. Die eine der letzteren ist isomer mit Tropin. Leicht löslich in kaltem Wasser, fällt beim Erwärmen der Lösung aus. F. 44°, giftig.

Oxylupanin, $C_{15}H_{24}N_2O_2 + 2\,H_2O$, ist in *L. perennis* gefunden. F. 172 bis 174° (wasserfrei), $[\alpha]_D = +64{,}12°$.

Cytisin, Ulexin, Sophorin, $C_{11}H_{14}N_2O$, in Samen von *Cytisus laburnum* und anderen Leguminosen, wie *Ulex, Sophora, Genista* u. a., ist eine starke, zweisäurige Base. F. 152 bis 153°, linksdrehend, giftig.

Im Pfeffer ist ein am Kohlenstoff methyliertes Pyrrolin, C_5H_9N, gefunden (PICTET, 1907).

C. Imidazolalkaloide.

Dieselben treten im Jaborandi *(Pilocarpus pennatifolius)* auf.

```
C2H5.CH—CH.CH2.C——N.CH3
     |   |      ||    >CH
     CO  CH2    CH—N
      \ /
       O
```

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, besitzt wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel (JOWETT und PINNER, J. chem. Soc. 79, 83, 87). Alkalien spalten den Lactonring und bilden Salze der Pilocarpinsäure, $C_{11}H_{18}N_2O_3$. Einsäurige, tertiäre Base; rechtsdrehend. Leicht lösliches, schwer kristallisierendes Öl, wirkt zusammenziehend auf die Pupillen.

Jaborin, isomer mit dem vorigen, bildet sich daraus leicht beim Erwärmen oder bei Abdampfen der angesäuerten Lösung. Amorphes, etwas mydriatisch wirkendes Gegengift gegen Pilocarpin. Aus beiden Basen wird durch Alkalien oder Säuren eine Methylgruppe abgespalten, wodurch das niedrigere Homologe entsteht, das ebenfalls native

Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, starke einsäurige Base.

D. Chinolinalkaloide.

Alkaloide mit Chinolinkernen sind charakteristisch für die Chinarinden der Rubiaceengattungen *Cinchona, Remija* und *Ladenbergia* (5 bis 12 Proz.). In Pflanzen treten sie hauptsächlich an Chinasäure (S. 146) gebunden auf. Man kennt über 20 Vertreter dieser Gruppe, und die Konstitution der beiden wichtigsten, des Cinchonins und Chinins, ist besonders durch die Arbeiten von SKRAUP und KÖNIGS aufgeklärt worden. Vgl. auch P. RABE, Chem. Ber. 41.

```
      N                    CH
   /\/\                 /  |  \
  |  |  |          H2C     |    CH.CH:CH2
  |  |  |           |     CH2   |
   \/\/             |      |    |
      .             |     CH2   |
   CH(OH)—HC               |    CH2
                     \     |   /
                           N
```

Cinchonin

Diese Stoffe enthalten also zwei Ringsysteme, einen Chinolinkern und einen bicyklischen Kern, welcher sich aus zwei kombinierten Piperidinringen zusammensetzt. Der letztgenannte Rest, die sogenannte „zweite Hälfte" der Chinabasen, ist kürzlich von KÖNIGS (Chem. Ber. 37) synthetisiert worden.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, eine ziemlich starke, bitertiäre Base, gleichzeitig ein tertiärer Alkohol mit der ungesättigten Vinylgruppe. Wird aus den Mutterlaugen des Chinins erhalten. In Wasser fast unlösliche Prismen, F. 225°, rechtsdrehend. Physiologisch weniger wirksam als Chinin, liefert nicht die Farbenreaktion dieses Alkaloids

mit Chlor und Ammoniak, auch fluorescieren seine Salzlösungen nicht. Kann partiell in eine stereoisomere Base verwandelt werden:

Cinchonidin, welche ebenfalls in der Chinarinde auftritt. Linksdrehend; giftiger als Chinin. F. 207°.

Cinchotin und **Cinchamidin**, zwei isomere Basen $C_{19}H_{24}N_2O$, sind Hydrocinchonine, welche an Stelle der Vinylgruppe eine Äthylgruppe enthalten. Besonders in *Remija purdieana*.

Cinchonamin, mit der gleichen Formel, scheint noch eine Doppelbindung zu enthalten (es entfärbt Permanganat).

Cupreïn, $C_{19}H_{22}N_2O_2$, ist ein Oxycinchonin mit Phenolcharakter. In *Ladenbergia pedunculata*, gebunden an Chinin zu Homochinin. Linksdrehende Base, welche mit Chlor und Ammoniak die Chininreaktion liefert, deren Salzlösungen jedoch nicht fluorescieren.

Chinamin und **Conchinamin** sind leicht oxydable Dihydrocupreïne.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$, p-Methoxycinchonin, das therapeutisch wertvollste Chinaalkaloid, kristallisiert in Prismen oder Nadeln von bitterem Geschmack. Schmilzt (wasserfrei) bei 177°. Die alkoholische Lösung zeigt die Drehung $[\alpha]_D^{20} = -162°$ für $c = 5$. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Mit Chlor- oder Bromwasser gibt Chinin eine grüne Fällung, welche sich im Überschuß von Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Die Sulfatlösungen fluorescieren blau.

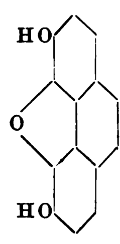
Chinin läßt sich aus Cupreïn darstellen, dessen Methyläther es bildet. Das stereoisomere **Chinidin**, F. 171,5°, ist rechtsdrehend. Chinin kann mit Schwefelsäure in ein anderes Isomeres verwandelt werden, das **Chinizin**, dessen Salzlösungen nicht fluorescieren.

Hydrochinin und **Hydrochinidin**, $C_{20}H_{26}N_2O_2$, sind neben anderen Dihydroderivaten der Chinabasen gleichfalls Naturprodukte.

E. Isochinolinalkaloide.

Die Basen dieser Gruppe finden sich im Opium, in Berberidaceen, Menispermaceen und in *Corydalis cava*.

Das Opium stellt den eingetrockneten Milchsaft unreifer *Papaver*-Früchte dar, besonders von *P. somniferum*, und es enthält eine Menge verschiedener Bestandteile, darunter zahlreiche Alkaloide, welche zum Teil an Meconsäure (S. 102) gebunden sind. Unter den Opiumalkaloiden kann man zwei Haupttypen unterscheiden:



1. Die Morphingruppe; dieselbe umfaßt drei starke und sehr giftige Basen, das Morphin, das Codeïn und das Thebaïn, deren Konstitution erst kürzlich durch Knorrs und Pschorrs schöne Untersuchungen im wesentlichen festgestellt worden ist (Chem. Ber. **38**, **39**). Den drei genannten Alkaloiden liegt das 3,6-Dioxy-4,5-phenanthrylenoxyd zugrunde, ein Phenanthrenderivat von nebenstehender Struktur; verbunden mit diesem ist ein noch unvollständig

bekannter, stickstoffhaltiger Rest, dessen Stickstoff vermutlich ein Glied eines Isochinolinringes ist, vgl. KNORR, Chem. Ber. **40**:

$(CH_3, H)O$ … $—C_2H_4$ | $—N.CH_3$ (H_6) … O … HO

Codeïn, Morphin

CH_3O … $—C_2H_4$ | $—N.CH_3$ (H_4) … O … CH_3O

Thebaïn

Die eine Hydroxylgruppe besitzt Alkoholcharakter, die andere Phenolcharakter. Im Morphin sind beide Gruppen frei, im Codeïn ist die Phenolgruppe methyliert. Im Thebaïn sind beide Hydroxyle methyliert, und der stickstoffhaltige Kern enthält zwei Wasserstoffatome weniger als im Morphin und Codeïn. Die nahe Verwandtschaft der drei Basen ist bewiesen durch die Darstellung des Codeïns aus den beiden übrigen.

Morphin, $C_{17}H_{17}NO(OH)_2 + H_2O$, bildet den narkotischen Hauptbestandteil des Opiums (9 bis 23 Proz.) und tritt auch in *Argemone mexicana* und im wilden Hopfen *(Humulus lupulus)* auf. Prismen, F. 247°, leicht löslich in Alkohol, unbedeutend in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Für das Chlorhydrat ist $[\alpha]_D^{15} = -100{,}6^0 + 1{,}14\,c$. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Phenanthren (VONGERICHTEN). Oxydiert sich leicht zu einer in geringer Menge nativen, nicht giftigen Base, Pseudomorphin $(C_{17}H_{18}NO_2)_2$.

Morphin läßt sich durch mehrere Farbenreaktionen nachweisen, besonders durch die Violettfärbung mit verdünnter Salpetersäure nach Erwärmen mit konz. H_2SO_4. Nach RADULESCU lassen sich die Morphinbasen noch in einer Verdünnung von 1 : 300000 durch die Rotfärbung nachweisen, welche auftritt, wenn die Lösung mit etwas HNO_3 versetzt und unmittelbar darauf alkalisch gemacht wird (Chem. Zbl. 1906, I). Durch $FeCl_3$ wird Morphin wie auch seine Salze in Lösung dunkelblau gefärbt.

Codeïn, $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$, Methylmorphin, tritt in geringerer Menge (0,2 bis 0,8 Proz.) im Opium auf; gleicht Morphin. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. F. 155°. $[\alpha]_D^{20} = -135^0$.

Thebaïn, $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$. Krampfgift, das im Opium etwas reichlicher vorkommt als das Codeïn. In Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Blätter. F. 193°.

2. Die Papaveringruppe umfaßt mehrere schwache Basen von geringer physiologischer Wirkung. Dieselben sind Isochinolinderivate, wie aus der für Papaverin festgestellten Formel hervorgeht:

OCH_3 H H
H OCH_3 H OCH_3
N
H H OCH_3
CH_2 H

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, ist optisch-inaktiv (ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) und reagiert neutral. Enthält 4 Methoxylgruppen. Unlöslich in Wasser, F. 147°. Wird durch die Kalischmelze in Dimethoxyisochinolin und Dimethylhomobrenzcatechin gespalten, welches sich zu Veratrumsäure (S. 94) oxydieren läßt.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O$, F. 176°, kommt nächst dem Morphin am reichlichsten im Opium vor (0,75 bis 9,6 Proz.). Unlöslich in kaltem Wasser, stark linksdrehend in neutraler, rechtsdrehend in saurer Lösung. Wassersoff in statu nascendi spaltet Narcotin in Meconin und das Alkaloid Hydrocotarnin, welche beide im Opium aufgefunden wurden:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + 2\,H = \underset{\text{Meconin}}{C_{10}H_{10}O_4} + \underset{\text{Hydrocotarnin}}{C_{12}H_{15}NO_3}$$

H_2, H_2C, O, O, H_2, $N.CH_3$, H, H, H_3CO, CH . O, H, CO, OCH_3, OCH_3 → Hydrocotarnin → Meconin

Narcotin

$N(CH_3)_2$, CH_2, CO, CO_2H, OCH_3, OCH_3

Narceïn

Oxynarcotin, $C_{22}H_{23}NO_8$.

Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3\,H_2O$, eine optisch-inaktive, schwache tertiäre Base, findet sich zu 0,2 Proz. im Opium. Enthält den Stickstoff nicht in geschlossenem Ring.

Isochinolinbasen, welche ihrer Struktur nach denjenigen der Papaveringruppe gleichen, kommen in mehreren mit den Papaveraceen verwandten Familien vor: in Berberidaceen *(Hydrastis canadensis, Berberis* und *Nandina domestica)*, in Menispermaceen *(Jatrorrhiza)* und in Fumariaceen *(Corydalis cava)*.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, eine wenig giftige, tertiäre Base im *Hydrastis*-Rhizom (1,5 Proz.), unterscheidet sich vom Narcotin (s. oben) nur durch die Abwesenheit der Methoxylgruppe am Isochinolinkern. In Wasser unlösliche Prismen, F. 132°.

Berberin, $C_{20}H_{18}NO_4 . OH (+ 3\,H_2O)$, ist das färbende Prinzip im *Hydrastis*-Rhizom (4 Proz.), in der Berberiswurzel (1,3 Proz.), in *Nandina* und *Podophyllum*, sowie in der Rinde von *Xanthoxylum clava Herculis*. Quaternäre Base (GADAMER, Arch. d. Pharm. **243**), deren Salze stark

gelbe Farbstoffe sind. Inaktiv, wenig giftig, leicht löslich in kochendem Wasser und leicht oxydierbar.

Canadin, $C_{20}H_{22}NO_4 . OH$, eine linksdrehende, in geringer Menge in *Hydrastis* angetroffene Base, welche auch durch Spaltung von inaktivem Tetrahydroberberin erhalten wurde; letzteres entsteht durch Reduktion von Berberin. F. 132,5°.

In der Columbowurzel (von *Jatrorrhiza palmata*) sind Alkaloide von demselben Typus wie das Berberin gefunden worden (GADAMER), nämlich die gelben Basen **Jatrorrhizin,** $C_{20}H_{20}NO_5 . OH$, **Palmatin,** $C_{22}H_{24}NO_5 . OH$, und **Columbamin,** $C_{21}H_{22}NO_5$.

Aus den Knollen von *Corydalis cava* hat man bis jetzt 8 Alkaloide isoliert, und zwei weitere aus dem Kraut dieser Pflanze. Am besten bekannt und in größter Menge angetroffen ist das

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, mit dem gleichen Ringsystem wie das Berberin. Prismen, F. 134 bis 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und Äther. Rechtsdrehende, schwache Base. Für Berberin und Corydalin nimmt man die folgenden Strukturformeln an:

Berberin　　　　Corydalin

Corybulbin, $C_{21}H_{25}NO_4$, ein in Alkalien lösliches, niedrigeres Homologe des vorhergehenden, dem es am meisten gleicht. $[\alpha]_D = +303,3°$, F. 238 bis 239°.

Bulbocapnin, $C_{19}H_{19}NO_4$, und **Corydin,** $C_{21}H_{25}NO_4$, sind stärkere Basen und Krampfgifte. Alle *Corydalis*-Basen, mit Ausnahme von Corytuberin, sind morphinartige Herzgifte.

F. Wichtigere Alkaloide von unbekannter Konstitution.

In den *Strychnos*-Arten (Loganiaceen) finden sich mehrere sehr giftige Alkaloide von hohem Molekulargewicht, welche unter anderem einen Chinolinkern enthalten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, in *Str. nux vomica* (1,5 Proz.), *Str. Ignatii* und anderen Arten. Tertiäre, einsäurige, beständige Base, F. 269°. Linksdrehend, in Wasser beinahe unlöslich.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$, begleitet in etwas größerer Menge das vorige, dessen Dimethoxylderivat es vermutlich ist. In Wasser wenig lösliche Prismen, F. 178° (wasserfrei). Linksdrehend.

Unter den vielen Farbenreaktionen dieser Basen ist am bekanntesten die Rotfärbung, welche man erhält, wenn man eine Spur HNO_3 zur Lösung des Brucins in konz. Schwefelsäure setzt. Strychnin liefert diese Reaktion nicht, es wird dagegen in schwefelsaurer Lösung durch Zusatz von Jodsäure gelb, gelbrot und schließlich violettrot gefärbt.

Verschiedene **Curarine** finden sich im Curare von südamerikanischen *Strychnos*-Arten und sind starke Krampfgifte.

Peganum harmala (eine Zygophyllacee) enthält in der Samenschale die Phosphate zweier Basen (4 Proz.), die sich wie Anisole verhalten und deren Salzlösungen blaue Fluorescenz zeigen:

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, einsäurige, sekundäre Base, welche farblose Salze bildet.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, ist Dihydroharmin. Die Salze sind gelb.

Unter den recht zahlreichen, sehr giftigen Alkaloiden in Rhizom und Wurzel der *Aconitum*-Arten seien erwähnt:

Aconitin, $C_{34}H_{47(45)}NO_{11}$, in *A. napellus*; rechtsdrehend, in Wasser schwer löslich. Ist der Essigsäureester von dem ebenfalls im Eisenhut vorgebildeten

Pikroaconitin, $C_{25}H_{41(39)}NO_9$. Amorphe, nicht giftige Base.

Pseudaconitin, $C_{36}H_{49}NO_{12}$, in *A. ferox*, ist dem Aconitin sehr ähnlich und wird analog mit diesem zu Essigsäure und Pikropseudaconitin hydrolysiert. Aconitin enthält außerdem einen Benzoylrest, Pseudaconitin einen Veratrylrest.

Japaconitin, $C_{34}H_{49}NO_{11}$, in *A. japonicum* liefert bei der Spaltung Essigsäure und Benzoësäure.

Lycaconitin, $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$, und **Myoctonin**, $C_{40}H_{56}N_2O_{12}$, in *A. lycoctonum*, spalten unter anderem eine Dioxybenzoësäure ab.

Lappaconitin, $C_{34}H_{48}N_2O_8$, F. 205°; **Septentrionalin**, $C_{31}H_{48}N_2O_9$, F. 129°, und **Cynoctonin**, $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$, F. 137°, in *A. septentrionale* (H. ROSENDAHL, Ch. Zbl. 1895, I).

Die Veratrumalkaloide treten am reichlichsten in *Sabadilla officinalis* und in *Veratrum album* auf; in ersterer Art sind sie an Veratrum- und an Tiglinsäure gebunden, in letzterer Art an Chelidonsäure. Wenigstens 10 verschiedene Basen sind bisher bekannt.

Veratrin (Cevadin), $C_{32}H_{49}NO_9$, in *Sabadilla*, ist optisch-inaktiv, kristallisiert in Prismen, F. 205°, und liefert bei der Hydrolyse unter anderen Angelica- und Tiglinsäure. Starkes Starrkrampfgift, reizt zum Niesen und Erbrechen.

Veratridin, $C_{37}H_{53}NO_{11}$, spaltet Veratrumsäure ab; amorph.

Sabadillin (Cevadillin) enthält Tiglinsäure.

In *Veratrum album* sind wenigstens fünf Basen vorhanden, welche größtenteils 26 Kohlenstoffatome enthalten und dann vermutlich Spaltbasen der bedeutend giftigeren Veratrumalkaloide mit 32 C-Atomen sind.

Colchicin, $C_{22}H_{25}NO_6$, amorphes, in Wasser leicht lösliches Alkaloid aus *Colchicum autumnale*, vorzugsweise in Zwiebel und Samen (0,4 Proz.). Linksdrehend, gleicht physiologisch dem Veratrin, reizt aber nicht zum Niesen. Ist ein neutraler Methylester der Carbonsäure Colchiceïn.

```
      C=N
     /   \
  HC      C
  ||      |
  HC      C.CO2CH3
     \   /
      N
      |
      CH3
```

Ricinin, $C_8H_8N_2O_2$, in *Ricinus*-Samen, hat vielleicht beistehende Konstitution (MAQUENNE u. PHILIPPE). F. 201,5°.

Mehrere Papaveraceen, wie *Chelidonium, Sanguinaria canadensis, Bocconia* u. a. führen gelben oder roten Milchsaft mit zum Teil gefärbten Alkaloiden:

Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, inaktiv; F. 203°. Die Salze sind gelb mit violetter Fluorescenz. Ruft wie das folgende Niesen hervor.

Sanguinarin, $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$, inaktiv; Salze rot mit violetter Fluorescenz.

Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$, nicht giftig; F. 135 bis 136°; Salze farblos.

Fumarin, $C_{20}H_{19}NO_5$, findet sich in *Fumaria.*

Die Angosturarinde (von *Cusparia trifoliata*) enthält **Cusparin,** $C_{20}H_{19}NO_3$; **Cuspareïn,** $C_{34}H_{36}N_2O_5$; **Galipin,** $C_{20}H_{21}NO_3$; **Galipidin,** $C_{19}H_{19}NO_3$; **Cusparidin,** $C_{19}H_{17}NO_3$.

Die Cactaceen sind alkaloidführend.

In der Rinde mehrerer Apocynaceen finden sich antipyretische Basen, besonders bei *Alstonia*-Arten und bei *Aspidosperma quebracho*, wo sie an Gerbsäuren gebunden auftreten.

Coffearin tritt in geringer Menge in der Kaffeebohne auf.

Chrysanthemin, $C_{14}H_{28}N_2O_3$, eine kristallisierende Base aus *Chrysanthemum cinerariifolium*, soll ein Piperidinderivat sein.

Bei Gymnospermen und Kryptogamen kennt man:

Ephedrin, in *Ephedra*, s. S. 167.

Taxin, im Blatt und Samen von *Taxus*; amorph, narkotisch; F. 82°.

Lycopodin, in *Lycopodium complanatum*, Prismen; F. 114 bis 115°.

Ergotinin, im Mutterkorn, $C_{35}H_{39}N_5O_5$ (?). Die wässerige Lösung zeigt violette Fluorescenz.

Solanin, wahrscheinlich $C_{52}H_{83}NO_{12}$; in Kartoffelkeimen und in den Beeren von *Solanum*-Arten. Glänzende Nadeln; F. 235°, giftig. Ist ein Glucosid.

Isolierungs- und Bestimmungsmethoden. Allgemein anwendbare Methoden zum Nachweis von Pflanzenbasen existieren kaum, auch gibt es kein für alle Basen geeignetes Lösungsmittel. Die meisten lösen sich jedoch in Chloroform und können aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden. Die Prüfung auf Alkaloide und ihre Isolierung kann nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden:

1. Methode von Stas. Das Material wird mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade mit zwei Teilen Alkohol und einem Überschuß von Weinsäure oder Oxalsäure behandelt; die Lösung wird durch Destillation von Alkohol befreit, filtriert und fast zur Trockne eingedampft. Man extrahiert von neuem mit Alkohol, konzentriert das Filtrat, löst es in wenig Wasser und neutralisiert es mit Natriumbicarbonat, worauf die freien Alkaloide mit Äther bzw. Chloroform ausgeschüttelt werden.

2. Methode von Dragendorff. Die feinverteilten Pflanzenteile werden bei 50° mit 2 proz. Schwefelsäure digeriert. Der Extrakt wird mit MgO beinahe gesättigt und hierauf konzentriert, worauf der dabei entstehende Rückstand während 24 Stunden mit 4 Tln. Alkohol und etwas verdünnter Schwefelsäure bei 30 bis 40° ausgezogen wird. Der Extrakt wird von Alkohol befreit, so daß eine konz. wässerige Lösung entsteht, welche nach Reinigung mit Petroläther (zur Entfernung von Farbstoffen usw.), aufeinanderfolgend mit Benzol, Amylalkohol und Chloroform extrahiert wird. Dabei gehen gewisse Opiumalkaloide und andere neutrale Verbindungen in Lösung. Nach Übersättigung mit Ammoniak können die stärkeren Basen in gleicher

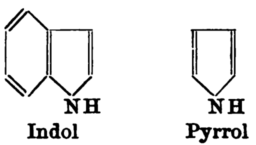
Weise wie vorher mit Petroläther, dann Benzol oder Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Allgemeine Fällungsmittel für Alkaloide sind Phosphormolybdänsäure, Metawolframsäure (fällt Chinin und Strychnin in Verdünnungen 1:200000), Kaliumquecksilberjodid (besonders die Nicotin- und Coniinfällungen kristallisieren gut), Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismutjodid und einige andere Stoffe mit komplexen Anionen. Kaliumwismutjodid wird auch zu quantitativen Bestimmungen verwendet (Thoms), es fällt jedoch nicht Veratrin, Narceïn und Solanin. Ausführliche Angaben über die Analyse der Alkaloide findet man zusammengestellt in A. Classen, Qualitative Analyse, 6. Aufl., 1906.

Spezialliteratur: Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide und ihre chemische Konstitution, 2. Auflage, Berlin 1900. Brühl, Hjelt und Aschan, Die Pflanzenalkaloide, Bd. VI in Roscoe-Schorlemmer, Organische Chemie, Braunschweig 1900.

Anhang: Indolderivate.

Viele Pflanzenstoffe enthalten einen mit Benzol kombinierten Pyrrolring, den Indolkern, welcher in den meisten Fällen von Eiweißkörpern herstammen dürfte:



Indol Pyrrol

Pyrrol kommt, hydriert zu Pyrrolidin, in mehreren Alkaloiden vor (S. 154); α-Pyrrolidincarbonsäure hat E. Fischer in vielen Eiweißstoffen nachgewiesen. Daß ferner Chlorophyll als ein Derivat des $\beta\beta_1$-Methylpropylpyrrols (Hämopyrrols) anzusehen ist, haben Marchlewski u. W. Küster gezeigt. Die Chemie des Pyrrols hat Ciamician in einem Vortrag (Chem. Ber. 37) referiert. Zur Bildung des Pyrrolkerns führen unter anderen folgende Reaktionen:

1. Aus Tetramethylendiamin entsteht Pyrrolidin durch eine Reaktion, analog mit derjenigen von Ladenburg (S. 153).

2. Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Ammonium entstehen Pyrrol und Pyrrolcarbonsäureamid. Primär erfolgt die gleiche Ringschließung wie bei der Furolbildung (S. 43) und bei der Bildung von Pyroschleimsäure aus Schleimsäure. Hierauf wird der Sauerstoff des Furanringes durch die Imidgruppe ersetzt.

3. Diacetbernsteinsäureester liefert mit Ammoniak und primären Aminen Pyrrol.

Über den Pyrrolring kann die Synthese des Pyridinringes durch die Einwirkung von Alkyljodiden durchgeführt werden. Analog entsteht Chinolin aus Indol, was in Rücksicht auf das Vorkommen des Indolringes in Eiweiß für unsere Einsicht in die natürliche Synthese der Chinaalkaloide wichtig ist.

Indol, C_8H_7N, gefunden in den Orangenblüten und (zu 2,5 Proz.) im flüchtigen Öl der Jasminblüten. Schwache Base, bildet glänzende, mit Wasserdampf flüchtige Blättchen von fäkalem Geruch; F. 52°. Verbindet sich mit Bisulfit. Entsteht durch die Einwirkung vieler Bakterienarten auf Eiweißstoffe. Mit Salpetersäure und salpetriger Säure entsteht eine rote Fällung (die „Cholerarot"-Reaktion), und ein mit Salzsäure angefeuchteter Fichtenspan wird rot gefärbt.

Skatol, Methylindol, C_9H_9N, gefunden im Holz von *Celtis reticulosa* (weniger als 1 Proz.); ist ein Fäulnisprodukt der Eiweißkörper von intensivem Fäkalgeruch; F. 95°.

$$C_6H_4\left<{NH \atop CO}\right>C:C\left<{NH \atop CO}\right>C_6H_4$$

Indigo, Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, einer der wichtigsten Pflanzenfarbstoffe, ein dunkelblaues, rotschimmerndes Pulver, welches bei der Sublimation kupferglänzende Prismen bildet. Unlöslich in Wasser und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Anilin und Paraffin. Durch Reduktion in alkalischer Lösung entsteht Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, aus welchem an der Luft der Farbstoff zurückgebildet wird.

Indigo kommt in den Pflanzen nicht in freiem Zustande vor, sondern bildet sich sekundär aus:

$$C_6H_4\left<{NH \atop C(OH)}\right>CH$$

Indoxyl, welches recht verbreitet ist in Form eines natürlichen Glucosids, Indican. Das Indican wird durch spaltende Enzyme der Mutterpflanze (Indoxylasen) oder durch Enzyme von Bakterien und Schimmelpilzen in folgender Weise hydrolysiert:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{14}H_{17}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7NO}.$$

Nachdem diese Spaltung vollzogen ist, wird der indoxylhaltige Extrakt unter Umrühren in der Luft oxydiert, wobei Indigo ausfällt. Das Rohprodukt enthält außer Indigotin (20 bis 95 Proz.) mehrere andere Stoffe, darunter einen isomeren Körper, Indirubin oder Indigopurpurin, welcher in braunen Nadeln kristallisiert, ferner Indigogelb, welches nach A. G. Perkin identisch mit Kämpferol ist (S. 104) und nativ als das Rhamnoseglucosid Kämpferitrin, $C_{27}H_{30}O_{14}$, vorkommt. Indican findet sich am reichlichsten in *Indigofera tinctoria* und anderen Arten, deren Blätter 0,5 Proz. des Glucosids enthalten, außerdem noch in vielen anderen Pflanzen, wie *Polygonum tinctorium*, *Nerium tinctorium*, *Polygala tinctoria*, vielen Orchideenblüten und Leguminosen wie *Galega*, *Baptisia* und *Lonchocarpus cyanescens* (die Garapflanze, mit 6,8 Proz. Indigotin), ferner in Asclepiadaceen und Apocynaceen, einigen Acanthaceen und Bignoniaceen, in *Eupatorium*-Arten u. a. (jedoch nicht in *Mercurialis* und in Scrophulariaceen).

Isatis tinctoria, eine andere Indigopflanze, enthält ein etwas abweichendes, nicht ganz bekanntes Glucosid, Isatan, und ein Enzym, Isatase, welches nur Isatan, aber nicht Indican spaltet.

Indigo wurde zuerst durch v. BAEYER aus o-Nitrozimtsäure synthetisiert. Die jetzige technische Methode, welche eine Konkurrenz mit dem Naturprodukt gestattet, besteht in der Kombination von Anthranilsäure (o-Aminobenzoësäure) und Monochloressigsäure zu o-Phenylglycincarbonsäure, welche beim Schmelzen mit Natron Indoxyl liefert. Hieraus entsteht, wie bereits erwähnt, der Indigo durch die Oxydation der alkalischen Lösung an der Luft. (Die Anthranilsäure wird aus Naphtalin über Phtalsäure und Phtalimid im großen dargestellt.)

$C_6H_4<{NH \atop CO}>CO$ **Isatin** kommt in einigen Proben von natürlichem Indigo vor. Entsteht aus dem Indigotin durch Oxydation.

Kap. XX. Die aliphatischen Amine und die Puringruppe.

Die stickstoffhaltigen Pflanzenbasen, welche im vorigen Kapitel nicht Erwähnung gefunden haben, sind teils aliphatische Amine (Alkylamine), deren Ammoniakreste an ausschließlich aliphatische Kohlenwasserstoffreste gebunden sind, teils aromatisch substituierte Alkylamine, teils quaternäre Ammoniumbasen und Abkömmlinge derselben (die Cholin- und Betaïngruppe) und schließlich Vertreter der Puringruppe (s. unten). Amine, welche gleichzeitig Carbonsäuren sind, sollen im nächsten Kapitel behandelt werden.

In bezug auf das Vorkommen dieser Stoffe kann allgemein gesagt werden, daß sie zwar stets in recht kleinen Mengen auftreten, aber keineswegs selten oder nur auf bestimmte Sippen beschränkt sind. In Übereinstimmung damit hält man sie für regressive Umsetzungsprodukte von Eiweiß und von Lecithinen. Das Ammoniak selbst ist mehrfach in Keimpflanzen gefunden worden (SCHULZE und CASTORO; ZALESKI).

A. Alkylamine.

Die aliphatischen Amine sind primäre, sekundäre oder tertiäre Basen (s. S. 150). Ein Mittel zur Unterscheidung dieser drei Klassen von Aminen hat man in der salpetrigen Säure, welche primäre Amine unter Stickstoffentwickelung in Alkohole verwandelt:

$$CH_3 \vdots NH_2 + HO.NO = CH_3.OH + H_2O + N_2.$$

Aus sekundären Aminen entstehen Nitrosamine, $R_2N.NO$, während die tertiären überhaupt nicht angegriffen werden.

Die niedrigeren Homologen sind brennbare Gase oder leichtflüchtige Flüssigkeiten von ammoniakalischem Geruch, welche leicht von Wasser aufgenommen werden. Die höheren Glieder erinnern weniger an Ammoniak und zeigen mehr die Eigenschaften kohlenstoffreicher Stoffe, sie werden fest, geruchlos und in Wasser unlöslich. Wird in Ammoniak Wasserstoff durch Alkyle substituiert, so wächst damit der basische Charakter; tertiäre Amine sind folglich stärkere Basen als die primären und sekundären. Bei der Salzbildung spielen die Amine dieselbe chemische Rolle wie Ammoniak, d. h. sie addieren Säuren unter Übergang des dreiwertigen Stickstoffs in fünfwertigen; unter den Salzen sind diejenigen

der Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure gleichfalls charakteristisch. Für die Pflanzen sind die freien Amine von nur geringer Bedeutung.

Methylamin, $CH_3.NH_2$, findet sich in den *Mercurialis*-Arten und (sekundär gebildet) in der Zuckerrübenmelasse. Gas.

Propylamin, $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$; im Mutterkorn. Kp. 49°.

Dimethylamin, $(CH_3)_2:NH$, tritt in faulenden Pilzen auf. Kp. + 7°.

Trimethylamin, $(CH_3)_3:N$, ist ein Spaltprodukt der Cholinbasen und als solches in mehreren nach Hering riechenden Pflanzen gefunden, so in den Blättern von *Chenopodium vulvaria*, in den Blüten der Birne und von *Mespilus (Crataegus)*; in *Mercurialis annua*, *Arnica montana*, im Fliegenpilz und im Mutterkorn, in *Sticta fuliginosa*. In der Rübenzuckermelasse entsteht es aus Betaïn. Gas (Kp. 3,5°), starke tertiäre Base.

Tetramethylputrescin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, Tetramethyl-1,4-diaminobutan, ist ein in *Hyoscyamus muticus* kürzlich entdecktes Diamin (WILLSTÄTTER u. HEUBNER, Chem. Ber. **40**). Kp. 169°. Nicht giftig.

Sepsin, $CH_2NH_2(CHOH)_2(CH_2)_2NH_2$, in faulender Hefe.

B. Aromatisch substituierte Alkylamine.

Scheinen nach neueren Untersuchungen weniger selten zu sein, als früher angenommen wurde.

Hordenin, p-Oxyphenyläthyldimethylamin, wurde in Darrmalz nachgewiesen (LÉGER, C. r. **142**, **143**). Starke tertiäre Base vom Kp. 118°.

$$HO\langle\quad\rangle CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$$

Ephedrin, $C_{10}H_{15}NO$, in *Ephedra*, ist isomer mit dem vorigen und hat vermutlich die Konstitution $C_6H_5.CHOH.CH(CH_3).NH.CH_3$. Mydriaticum. Auch ein anderes Isomeres, ψ-Ephedrin (vermutlich mit letzterem raumisomer), findet sich in *Ephedra*. Hierher gehört auch das schon S. 160 erwähnte **Narceïn**, $C_{23}H_{27}NO_8$, eine Opiumbase.

C. Die Cholingruppe.

Quaternäre Ammoniumbasen mit offener Kohlenstoffkette (substituierte Ammoniumhydroxyde) sind sehr starke Basen, sofern nicht der basische Charakter durch saure Gruppen kompensiert wird. Durch Addition von Jodalkylen an tertiäre Amine entstehen Jodide von Ammoniumbasen, welche durch feuchtes Silberoxyd in Freiheit gesetzt werden können. Sind zum Unterschied von den sauerstofffreien Aminen nicht flüchtig.

Cholin, $C_5H_{15}NO_2$, Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd, ist bereits früher als Bestandteil des Lecithinmoleküls besprochen worden (S. 36). Kommt auch frei unter allen Pflanzenbasen am häufigsten vor; unter anderen nachgewiesen im Fliegenpilz („Amanitin") und in vielen Samen. Ist außerdem ein Bestandteil des Alkaloids Sinapin, $C_{16}H_{25}NO_6$, dessen Sulfocyanat in den Samen des schwarzen Senfs vorkommt, während Sinapinglucosid in weißen Senfsamen enthalten ist (S. 109). Sinapin hat die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} HO \\ (CH_3O)_2 \end{matrix}\!\!>C_6H_2.CH:CH.CO \;\vdots\; O.CH_2.CH_2.N\!\!<\!\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ OH\end{matrix}$$

und liefert bei der hydrolytischen Spaltung Sinapinsäure und Cholin. Ferner erhält man Cholinjodid aus einer Spaltbase des Morphins, Di-

methyloxäthylamin, mittels Jodmethyl. — Auch für den Tierkörper ist Cholin von Bedeutung, der Name erinnert an das Vorkommen in der Galle. Sirupöse, zerfließliche, nicht kristallisierende, nicht giftige Base. Geht bei der Oxydation über in

Betaïn, $(CH_3)_3 \vdots N . OH(CH_2 . CO_2H)$, Trimethylcarboxyäthylammoniumhydroxyd, die dem Cholin entsprechende Carbonsäure. Tritt, oft gemeinschaftlich mit Cholin und Trigonellin (S. 153) in vielen verschiedenen Pflanzen auf. Zuerst wurde es bei *Beta vulgaris* gefunden. Unreife Rüben enthalten bis 0,25 Proz. Betaïn, reife bis zu 0,1 Proz. Große, in Wasser äußerst leicht lösliche, hygroskopische Kristalle von süßem Geschmack, F. 150°. Neutral, optisch-inaktiv, nicht giftig. Verliert schon bei 100° Wasser und geht in ein inneres Anhydrid über:

```
(CH3)3 ⋮ N—CH2
         |   |
         O—CO
```

den Typus der organischen Betaïne.

Muscarin, $(CH_3)_3 \vdots N(OH)CH_2 . CH(OH)_2$?, der Giftstoff des Fliegenpilzes und vieler anderen Pilze, soll auch in Blüten und Früchten des indischen Hanfs *(Cannabis sativa)* vorkommen. Zerfließliche, äußerst leicht lösliche Kristalle. Wurde, wie obige Formel angibt, als Oxycholin aufgefaßt, ist aber nicht identisch mit der auf synthetischem Wege erhaltenen Verbindung (E. Fischer, Chem. Ber. **26**, **27**), vielleicht stereoisomer mit dieser. Beim Erhitzen bildet sich Trimethylamin.

D. Puringruppe.

Diese auch nach der Harnsäure, ihrem wichtigsten Glied, benannte Gruppe umfaßt sieben Pflanzenbasen, welchen besonders praktische Bedeutung zukommt, da bereits kleine Mengen physiologisch stimulierende Wirkungen ausüben. Es sind Xanthin, Theobromin, Theophyllin, Caffeïn, Hypoxanthin, Guanin und Adenin. Sie finden sich in mehreren Pflanzen, welche dadurch zu den wichtigsten Kulturgewächsen zählen.

Die Stammsubstanz dieser Alkaloide ist eine nicht natürlich vorkommende Base, Purin, welche E. Fischer aus der Harnsäure (2, 6, 8-Trioxypurin) durch successive Behandlung mit Phosphoroxychlorid, Jodwasserstoff und Jodphosphor, schließlich Zinkstaub und Wasser dargestellt hat:

```
                                                          1   6
HN—CO                    N=C.OH                           N=CH
|   |                    |   |                            |   |    7
OC  C—HN         =  HO.C    C—HN            ——>    HC2 5C—HN   8
|   ||    >CO            ||  ||    >C.OH                 ||  ||    >CH
HN—C—HN                  N—C——N                           N—C——N
                                                          3  4   9
Harnsäure (Lactamform)   (Lactimform)                      Purin
```

Selbst kann die Harnsäure in verschiedener Weise synthetisiert werden, z. B. aus Harnstoff und Malonsäure. Sowohl diese Synthese als diejenige sämtlicher hier genannten Purinbasen hat E. Fischer

durchgeführt und somit ihre Konstitution endgültig bewiesen. Formell gehören die Purinbasen zu den heterocyklischen Alkaloiden, werden aber in diesem Zusammenhang besprochen, da sie als oft sehr verbreitete Spaltprodukte aus den vitalen Prozessen hervorgehen und sich dadurch der vorigen Gruppe nahe anschließen. Die Purinderivate sind Komponenten der Nucleïnsäuren (s. Kap. XXII) und treten vorzugsweise in eiweißreichen Organen auf, z. B. im Endosperm, in jungen Blättern und Knospen. Es sind meist sehr schwer lösliche, pulverförmige oder feinkristallinische, farblose Stoffe von neutraler Reaktion.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, 2,6-Dioxypurin; bisher angetroffen in Teeblättern, im Rübensaft, sowie in Lupinen- und Gerstenkeimlingen, ist außerdem ein gewöhnliches animalisches Produkt. Entsteht beim Erhitzen von Nucleïnen mit Wasser. Weißes, in Wasser wenig, in Alkohol und Äther gar nicht lösliches Pulver. Der Körper fungiert teils als einsäurige Base, teils als zweibasische Säure, deren Salze jedoch durch Kohlensäure zerlegt werden.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, 3,7-Dimethyl-2,6-dioxypurin, ein Dimethylderivat des vorhergehenden, ist, gebunden an Äpfelsäure, das wirksame Alkaloid der Kakaobohne (*Theobroma cacao*, 1 bis 4 Proz.). Kommt auch sparsam in der Colanuß vor. Schwer lösliche, feine Nadeln, welche bei 290 bis 295° sublimieren. Schwach und einwertig als Base und Säure; reagiert neutral. Dargestellt teils aus 3-Methylharnsäure, teils aus Xanthinblei und Jodmethyl.

Theophyllin, 1,3-Dimethyl-2,6-dioxypurin, isomer mit Theobromin; Bestandteil der Teeblätter. In kochendem Wasser leicht lösliche Tafeln, F. 264°.

Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$, 1,3,7-Trimethyl-2,6-dioxypurin, Methyltheobromin. In der Kaffeebohne zu 1 bis 1,3 Proz., gebunden an Citronen- und an Kaffeegerbsäure, sowie in vielen anderen Kulturpflanzen wie Tee, Guarana *(Paullinia sorbilis)*, Maté *(Ilex paraguariensis)*, *Cola acuminata*, *Theobroma*. Schwer lösliche, glänzende Nadeln, welche sublimieren und (wasserfrei) bei 234 bis 235° schmelzen. Gewöhnlich einsäurige, wenig giftige, neutral reagierende Base, deren Salze durch Wasser hydrolysiert werden. Caffeïn läßt sich durch Methylierung von Theobromin und Theophyllin darstellen; die vollständige Synthese aus den Elementen ist über Dimethylharnsäure von FISCHER und ACH durchgeführt worden.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$, 6-Oxypurin, ziemlich allgemein in Tieren und Pflanzen verbreitet, z. B. im Samen von Lupinen, Wicken, Luzernen, Klee, Kürbis und Senf, in Pfeffer, Hafer, Weizen, Kartoffeln, Zuckerrüben und Tee, wo es durchweg den Nucleïnsäuren entstammt. Durch Hefe- und Bakteriengärung liefern diese Säuren Hypoxanthin. Mikroskopische, schwer lösliche Nadeln, welche sich bei 150° zersetzen. Verhält sich chemisch wie Xanthin.

Guanin, $C_5H_5N_5O$, 2-Amino-6-oxypurin, ist ein Guanobestandteil, der auch in Pflanzen nicht selten ist. Bis jetzt mit Hypo-

xanthin in Samen von Leguminosen und *Cucurbita*, sowie in der Zuckerrübe, im Zuckerrohr und im Grünmalz nachgewiesen. In Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Nadeln, welche aus Ammoniak kristallisiert erhalten werden können. Neutral reagierender, amphoterer Elektrolyt, der sowohl als Säure wie als Base zweiwertig ist. Mit salpetriger Säure entsteht Xanthin (vgl. S. 166).

Adenin, $C_5H_5N_5 + 3H_2O$, 6-Aminopurin, ebenfalls ein für Pflanzen und Tiere gemeinsames Spaltprodukt der Nucleïne, aus welchen die Base durch verdünnte Schwefelsäure gewonnen werden kann. Gefunden im Tee und im Rübensaft. Lange, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich bei 360 bis 365° zersetzen.

Noch unvollständig bekannt sind die folgenden zwei Purinalkaloide:

Carnin, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, zuerst nachgewiesen im Fleischextrakt, kommt auch in der Hefe und in der Zuckerrübe vor. Amphotere, neutral reagierende Substanz, die sich bei 239° zersetzt. Bei der oxydativen Spaltung entsteht Hypoxanthin.

Vernin, $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$, in Wickenkeimlingen, Klee, Kürbis und Weizenkörnern, in der Zuckerrübe, sowie im Pollen des Haselstrauchs und der Fichte. Zweibasische, feinkristallinische Säure, welche auch in verdünnten Säuren löslich ist. Liefert bei der Spaltung Guanin.

An die Purinderivate schließt sich in chemischer und physiologischer Hinsicht eine Gruppe speziell von KOSSEL studierter Stoffe an, welche an Stelle des Purinkerns den sogenannten Pyrimidinring enthalten. Dieser Ring ist bereits ein Bestandteil des Purins, welches als eine Kombination von Pyrimidin und Imidazol aufgefaßt werden kann.

```
N=CH                        NH—CO      NH—CO
|  |        HC—NH           |   |      |   |
HC CH       ||    >CH       CO  CH     CO  C.CH3
|| ||       HC——N           |   ||     |   ||
N—CH                        NH—CH      NH—CH
Pyrimidin   Imidazol        Uracil     Thymin
```

Wie viele Purinstoffe, sind auch die Pyrimidinderivate Spaltprodukte und wesentliche Bestandteile der Nucleïnsäuren.

Uracil, $C_4H_4O_2$ (siehe obige Formel), wurde als Spaltprodukt der Hefenucleïnsäure (ASCOLI, H. 31) und der Nucleïnsäure des Weizenembryos (OSBORNE und HARRIS) nachgewiesen.

Thymin (siehe obige Formel) und **Cytosin,** 6-Amino-2-oxypyrimidin, sind zwei wichtige, unter anderem in Nucleïnsäuren der Hefe aufgefundene Pyrimidinderivate.

Ein in Pflanzen vorkommendes Imidazolderivat ist:

```
  /NH—CH.NH.CO.NH2
CO     |
  \NH—CO
```

Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$. In den Knospen des Ahorns *(Acer)* und der Platane *(Platanus orientalis)*, in der Rinde der indischen Kastanie, in Tabaksamen und Weizenkörnern; auch in

der Rübenzuckermelasse. Neutral reagierend, einwertig als Säure und Base. Bildet in heißem Wasser lösliche Prismen. Synthetisiert aus Harnstoff und Glyoxylsäure, sowie aus Mesoxalsäure.

Harnstoff, $CO:(NH_2)_2$, das bekannte Endprodukt beim Abbau des Arginins und der Purinderivate im Tierkörper, ist im Pflanzenreich nur in *Lycoperdon* aufgefunden worden. **Guanidin,** $NH:(NH_2)_2$, s. S. 174.

Spezialliteratur: EMIL FISCHER, Untersuchungen in der Puringruppe, Berlin 1907.

Kap. XXI. Aminosäuren und Polypeptide.

Obwohl die Anzahl verschiedener Aminosäuren klein ist im Vergleich zu derjenigen anderer Abbauprodukte, so ist doch ihre Rolle im organischen Leben eine außerordentlich wichtige. Besonders gilt dies für die Pflanzen, für welche der vollständige Aufbau von Eiweißmolekülen charakteristisch ist. Aminosäuren haben wir bereits früher definiert als Stoffe, welche gleichzeitig Amine und Säuren sind, und zwar kommen für die Pflanzen ausschließlich Carbonsäuren in Betracht. Damit sind auch ihre wesentlichen Eigenschaften angegeben, es sind amphotere Elektrolyte, welche sowohl mit Säuren als mit Basen Salze bilden.

Von physiologischer Bedeutung sind außer den Monaminosäuren einige Diaminosäuren (Diaminoderivate einbasischer Säuren) samt einigen zweibasischen Säuren nebst ihren Amiden. Die Mehrzahl der aminosubstituierten Säuren ist rein aliphatisch, andere enthalten einen Benzolkern oder einen heterocyklischen Ring. Alle physiologisch wichtigen Säuren sind α-Säuren, enthalten also die Amin- und die Carboxylgruppe an ein und demselben Kohlenstoffatom. Die Aminosäuren sind farblose, kristallisierende Körper; nur die niedrigsten Glieder sind leicht löslich in Wasser, alle sind schwer oder unlöslich in Alkohol und Äther. Bei den Monoaminosäuren überwiegen die sauren Eigenschaften, die Diaminosäuren sind dagegen ausgeprägte Basen (vgl. Teil II, Kap. III).

Ihre Hauptrolle spielen die freien Aminosäuren in keimenden Samen und jungen Pflänzchen. Indessen ist es noch nicht gelungen, alle die im Eiweiß enthaltenen Repräsentanten dieser Gruppe frei in Keimlingen nachzuweisen. Im dritten Teile des Buches kommen wir auf die Bedeutung der Aminosäuren für den Stoffwechsel zurück und beschränken uns hier auf die Beschreibung der einzelnen Verbindungen. Über das Vorkommen von Aminosäuren im Eiweiß geben die Tabellen S. 187 und 188 Aufschluß.

A. Monoaminosäuren.

Glycin, Glycocoll, $NH_2.CH_2.CO_2H$, Aminoessigsäure, ist im freien Zustande im Zuckerrohr angetroffen. Große, farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol schwer lösliche Prismen von süßem Geschmack. F. 236° (unter Zersetzung). Wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt.

Das Kupfersalz, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, ist charakteristisch und kristallisiert gut. Der Glycocolläthylester verbindet sich mit HCl zu einem in starker Salzsäure schwer löslichen Chlorhydrat, das zur Isolierung des Glycocolls dient.

d-Alanin, $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$, α-Aminopropionsäure, leicht lösliche, harte Nadeln, welche unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Für Alaninchlorhydrat in 10proz. Lösung ist $[\alpha]_D = +10{,}3^0$.

α-Aminobuttersäure ist als Spaltprodukt des Eiweißes noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

d-α-Aminovaleriansäure, $(CH_3)_2:CH.CH(NH_2).CO_2H$, Valin, ist von SCHULZE und WINTERSTEIN in Lupinenkeimlingen gefunden worden. Schwer lösliche, glänzende Prismen.

Leucin, $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, α-Aminoisobutylessigsäure. Glänzende, sich fettig anfühlende Schuppen, die sich in Wasser schwer lösen, bei langsamem Erhitzen sublimieren und bei 293 bis 295° unter Zersetzung schmelzen. Tritt in grünen und etiolierten Wickenkeimlingen auf, wo es stark mit dem Alter zunimmt (SCHULZE). Ferner in reichlicher Menge in *Lupinus luteus* und *albus*, in *Phaseolus*, *Cucurbita* und *Batrachium*, in Pilzen (16 Proz. in *Boletus edulis*), wie überhaupt wahrscheinlich allgemein verbreitet. Das Naturprodukt wie auch die im Eiweiß vorkommende Form ist l-Leucin (E. FISCHER, Chem. Ber. 33), das in wässeriger Lösung links, aber in saurer oder alkalischer Lösung rechts dreht ($[\alpha]_D$ = etwa $+18^0$) und sich leicht racemisiert. Inaktives (dl-)Leucin erhält man durch die Alkalihydrolyse von Eiweiß; es zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie die aktiven Formen. Kann aus Isovaleraldehyd, Ammoniak und Blausäure synthetisiert werden.

Isoleucin, ein von F. EHRLICH entdecktes Isomeres des Leucins von unbekannter Konstitution, kommt nach SCHULZE und WINTERSTEIN (H. 45) in Keimlingen vor. In Wasser leichter löslich als l-Leucin; F. 280°, $[\alpha]_D = +36{,}8^0$ in salzsaurer Lösung.

$CH(NH_2).CO_2H$
$CH_2.CO_2H$

Asparaginsäure, Aminobernsteinsäure, kommt hauptsächlich in Form des Amides, Asparagin, vor (siehe unten). Die Säure selbst ist bis jetzt nur in Keimlingen von *Phaseolus* und *Cucurbita*, sowie in der Rübenzuckermelasse gefunden worden. Im Eiweiß findet sich l-Asparaginsäure, welche in alkalischer Lösung schwach links, aber in saurer rechts dreht ($[\alpha]_D = +25{,}7^0$). Kalte, wässerige Lösungen sind rechts-, heiße linksdrehend. Kleine, in heißem Wasser ziemlich lösliche, rhombische Tafeln; läßt sich in Form des Kupfersalzes isolieren.

$CH(NH_2).CO_2H$
$CH_2.CO.NH_2$

Asparagin, das Monamid der eben erwähnten Säure, ist dagegen in Pflanzen sehr verbreitet. Wurde zuerst in Spargelschößlingen nachgewiesen, dann in zahlreichen Leguminosenkeimlingen: *Phaseolus*, *Pisum*, *Vicia*, *Lupinus*; in Nadelbäumen, in keimender Gerste, in Zuckerrüben, Kartoffeln, Gras, jungen Laubblättern, in *Papaver*, *Tropaeolum*, *Cucurbita*, *Helianthus*. In dunkel gehaltenen Keimlingen häuft sich das Asparagin stark an. Nach SCHULZE kann der Gehalt etiolierter Pflänzchen von *Lupinus luteus* bis zu 20 Proz. der gesamten Trockensubstanz betragen (vgl. ferner Teil III). Wurde nie bei der künstlichen Hydrolyse von Eiweiß

gefunden. In den Keimlingen entsteht es vermutlich durch die Einwirkung von Ammoniak auf Asparaginsäure (Bot. Ber. 25). Große rhombische Prismen, welche mit 1 Mol. H_2O kristallisieren. Die gewöhnliche Form ist linksdrehend. Auch ein rechtsdrehendes Asparagin, das jedoch nicht der Antipode des vorhergenannten ist, hat man in jungen Wicken gefunden.

$CH(NH_2).CO_2H$
$CH_2.CH_2.CO_2H$

Glutaminsäure, α-Aminoglutarsäure, ebenfalls in Wickenkeimlingen nachgewiesen. Spielt selbst kaum eine erwähnenswerte Rolle; viel wichtiger ist ihr Halbamid, das

$CH.(NH_2).CO_2H$
$CH_2.CH_2.CO.NH_2$

Glutamin. In vielen Keimpflanzen (*Ricinus, Lupinus, Cucurbita, Helianthus,* Cruciferen, Caryophyllaceen und vielen Gymnospermen), ferner in Farnkräutern, in der Zuckerrübe, in *Spinacia.*

l-Phenylalanin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$, Phenyl-α-aminopropionsäure, fand SCHULZE und seine Mitarbeiter in Keimlingen von *Lupinus luteus* und *albus*, von *Phaseolus, Vicia, Glycine soja* und *Cucurbita.* Spaltprodukt des Eiweißes (S. 187 u. 188). Glänzende Blätter oder feine Nadeln, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser; $[\alpha]_D$ = etwa — 39°.

$HO\langle\quad\rangle CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

Tyrosin, p-Oxyphenylalanin, ist ein allgemein verbreiteter Bestandteil von Keimlingen (in *Cucurbita* macht es 0,3 Proz. des Trockengewichts aus) und findet sich außerdem in älteren Pflanzen, z. B. in allen Teilen von *Dahlia*, in Holunderbeeren, im roten Klee (*Trifolium pratense*) und in Pilzen, wie *Boletus edulis* (HOFFMANN, WINTERSTEIN, H. 26). In der Natur trifft man gewöhnlich die l-Form ($[\alpha]_D$ = — 16,2°), jedoch fand v. LIPPMANN in jungen Rübenpflanzen d-Tyrosin. Bei der alkalischen Spaltung von Eiweiß entsteht dl-Tyrosin. Seideglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt des l-Tyrosins liegt bei 314 bis 318°, des dl-Tyrosins bei 316°.

CH_2OH
$H_2N.CH.CO_2H$

Serin, α-Amino-β-oxypropionsäure, Spaltprodukt des Eiweißes, wurde auch bei der Hydrolyse mehrerer Pflanzenpräparate gewonnen. Dünne, süß schmeckende Schuppen, löslicher in kaltem als in warmem Wasser. F. gegen 240° (unter Gasentwickelung). Beinahe gleichzeitig synthetisiert von FISCHER und LEUCHS und von ERLENMEYER jun.

CH_2SH
$H_2N.CH.CO_2H$

Cysteïn, α-Amino-β-thiomilchsäure, entsteht bei Eiweißspaltungen sekundär aus Cystin (K. A. H. MÖRNER, s. unten). Es ist ein Reduktionsprodukt dieses Körpers und wird leicht in dasselbe zurückoxydiert.

$S.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$
$S.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

Cystin, Diaminodithiodimilchsäure, ist besonders wichtig als Bestandteil des Tiereiweißes (K. A. H. MÖRNER, H. 34), wurde aber auch unter den Spaltprodukten des Edestins und im Lupinensameneiweiß gefunden. Es dürfte wohl ebenfalls den Schwefelgehalt anderer Pflanzen-

eiweiße verursachen. Weißes Pulver oder farblose Blätter; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Linksdrehend ($[\alpha]_D = -224{,}3^0$); wird durch Kochen mit Salzsäure racemisiert.

B. Diaminosäuren.

Die wichtigsten unter den hierhergehörigen Verbindungen sind zwei der sogenannten Hexonbasen KOSSELS, das Arginin und Lysin. Ein Spaltprodukt des ersteren ist:

$CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$
$CH(NH_2).CO_2H$

Ornithin, d-$\alpha\delta$-Diaminovaleriansäure. Reagiert in wässeriger Lösung alkalisch; kristallisiert selbst nicht, liefert aber gut kristallisierende Salze. Synthetisiert von FISCHER und von SÖRENSEN (H. 44).

Arginin, $HN:C<^{NH_2}_{NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H}$, Guanidin-$\alpha$-aminovaleriansäure, wurde von SCHULZE und STEIGER in Lupinenkeimlingen entdeckt, deren Cotyledonen ungefähr 4 Proz. davon enthalten. Ferner in Keimpflänzchen von *Glycine soja* und besonders reichlich in denen der Coniferen, wie *Abies alba*, *Picea excelsa*, *Pinus*-Arten, *Cryptomeria* (SUZUKI). Man trifft es auch in Rhizomen und Wurzeln, wie Topinambur (*Helianthus annuus*), *Cichorium*, Kartoffeln, Rüben; *Ptelea trifoliata*. Entsteht bei der Hydrolyse von sowohl animalischem Eiweiß (HEDIN) wie Pflanzenproteïnen, z. B. Edestin (FISCHER, Chem. Ber. 38) und Eiweiß aus Kiefernsamen. Wird durch das Enzym Arginase in Harnstoff und Ornithin gespalten (KOSSEL und DAKIN). In Wasser leicht, in Alkohol fast unlösliche Prismen. Kommt in einer rechtsdrehenden Form ($[\alpha]_D = +21{,}25^0$ in stark salzsaurer Lösung) und in einer racemischen Form vor. In vielen Fällen, in denen freies **Guanidin** in Pflanzen angetroffen wurde (*Vicia*, Rübensaft), dürfte dasselbe aus dem Arginin stammen. KUTSCHER hat nachgewiesen, daß es in erheblicher Menge als Oxydationsprodukt von Eiweißkörpern erhalten wird.

$CH_2.(CH_2)_3.NH_2$
$CH(NH_2).CO_2H$

Lysin, $\alpha\varepsilon$-Diamino-n-capronsäure; gefunden in den Cotyledonen von 2 bis 3 Wochen alten Lupinenpflanzen, in Erbsen-, Wicken- und Coniferenkeimlingen. Kristallisiert nicht, löst sich leicht in Wasser. Liefert mit Silbernitrat zwei Salze: $AgNO_3 + C_6H_{14}N_2O_2$ und $AgNO_3 + C_6H_{14}N_2O_2 . HNO_3$. Synthetisiert von FISCHER und WEIGERT. Ein isomeres Lysin hat WINTERSTEIN (H. 45) in *Ricinus*-Samen gefunden.

C. Imidazol-, Pyrrol- und Pyridinderivate.

$CH—NH$
$\|\quad\quad >CH$
$C — N$
$CH_2.CH(NH_2).CO_2H$

Histidin, α-Amino-β-imidazolpropionsäure (KNOOP, WINDAUS, Hofm. Beitr. 7 und 10), ist neben Lysin in Leguminosenkeimlingen und in Kartoffelknollen enthalten (SCHULZE, H. 28

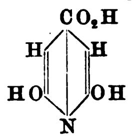
und 30; SCHULZE und CASTORO, H. 38). Spaltprodukt von Eiweiß; gibt die Biuretreaktion (S. 182). Farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln oder Tafeln. Die freie Base ist linksdrehend ($[\alpha]_D = -39{,}74^0$), die salzsaure Lösung dagegen rechtsdrehend.

```
CH2—CH2
CH2  CH.CO2H
  \/
  NH
```

α-Prolin, α-Pyrrolidincarbonsäure, frei in Keimlingen. Die linksdrehende Form, ein vermutlich sekundäres Spaltprodukt des tierischen Eiweißes, entsteht auch bei der Hydrolyse von Legumin aus weißen Bohnen und aus anderen Pflanzenproteïnen (ABDERHALDEN). In Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, F. 203 bis 206⁰.

```
  /\——C.CH2.CH(NH2).CO2H
 |  |   ||
 |  |   CH
  \/ \ /
     HN
```

Tryptophan, Indolaminopropionsäure (ELLINGER, Chem. Ber. 37, 38), nachgewiesen in Keimlingen und unter den Spaltprodukten von animalischen und Pflanzeneiweißen. Es verursacht die Eiweißreaktion von ADAMKIEWICZ, d. h. Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure und (glyoxylsäurehaltigem) Eisessig (HOPKINS und COLE, J. of Physiol. 27). Liefert die Fichtenspanreaktion der Pyrrolderivate, vgl. Indol, S. 165.



Citrazinsäure, αα'-Dioxypyridin-γ-carbonsäure, gefunden im Rübensaft, entsteht durch Erhitzen des Citronensäureamids mit konz. Schwefelsäure.

Ohne Zweifel spielen die Aminoaldehyde neben den Aminosäuren eine gewisse und vielleicht sogar eine sehr wichtige Rolle als Eiweißbestandteile.

Glucosamin oder Chitosamin, $C_6H_{13}NO_5$ (s. S. 46), ist von Bedeutung als Zwischenglied zwischen Aminosäuren und Kohlehydraten. Es wurde besonders in Mucinen nachgewiesen, dürfte aber auch in anderen Eiweißstoffen vorkommen, und zwar vielleicht recht allgemein. Unter den Pflanzenproteïnen ist es vor allem das Erbsenlegumin, welches sich als kohlehydrathaltig erwiesen hat.

Polypeptide.

Die Kluft, welche lange zwischen den Aminosäuren und den einfachsten eiweißartigen Stoffen, den Peptonen, bestanden hat, ist in den letzten Jahren durch EMIL FISCHER ausgefüllt worden, welcher durch Verkettung der Aminosäuren größere, den Peptonen ähnliche Moleküle aufgebaut hat, für welche er den Namen Polypeptide vorschlug. Solche Polypeptide dürften in Pflanzen frei auftreten (SCHULZE, H. 47) und sind aus dem pflanzlichen wie aus dem tierischen Eiweiß isoliert worden (Leucyl-d-Glutaminsäure wurde aus Gliadin erhalten [Chem. Ber. 40, 3559], sowie eine Anzahl Dipeptide des Glycins, d-Alanins,

l-Leucins, l-Tyrosins und Prolins aus Seidenfibroin und Elastin). Es verdient diese Gruppe auch hier eine eingehendere Besprechung wegen der wichtigen Rolle, welche die Polypeptide beim Studium der Eiweißstoffe spielen.

Das erste und einfachste Dipeptid, Glycylglycin, wurde dargestellt durch hydrolytische Spaltung des Glycinanhydrids (Diketopiperazins) nach der Formel:

$$\begin{matrix} CO.CH_2.NH \\ NH.CH_2.CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO.CH_2.NH_2 \\ NH.CH_2.CO_2H \end{matrix}$$

Diese Methode ist auf mehrere andere Polypeptide angewandt worden.

Nach einem anderen, sehr wichtigen Verfahren kombiniert man halogensubstituierte Säurechloride oder -bromide mit einer Aminosäure:

1. $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.COBr + H_2N.CH_2.CO_2H$
α-Bromisocapronylbromid — Glycin
$= (CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CO.NH.CH_2.CO_2H + HBr$
Bromisocapronylglycin

und behandelt hierauf das primär entstehende halogenhaltige Produkt mit Ammoniak:

2. $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$
$= (CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO_2H + HBr.$

Durch diese Verkettungsreaktion, welche vielfach wiederholt werden kann, sind die meisten der bis jetzt bekannten Polypeptide dargestellt worden. Aus Glycylglycin und Chloracetylchlorid z. B. erhält man Diglycylglycin, das bei erneuter Behandlung mit Chloracetylchlorid Triglycylglycin liefert, usw.

Eine dritte Methode beruht auf der Neigung der Polypeptidester, besonders der Methylester, Alkohol abzuspalten. Diglycylglycinmethylester z. B. geht in einen Hexapeptidester über nach der Reaktionsformel:

$$2\,NH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2CH_3$$
$$= NH_2CH_2.CO(NH.CH_2.CO)_4NH.CH_2.CO_2CH_3 + CH_3OH.$$

Sofern man nicht von optisch-aktivem Material ausgeht, entstehen bei der Synthese, wie immer, racemische Produkte. Die reinen d- und l-Formen der Polypeptide hat Fischer erhalten teils durch Kombination von halogensubstituierten Säurechloriden mit optisch-aktiven Aminosäuren, teils durch Anwendung von aktiven Halogensäurechloriden.

Eigenschaften. Die Mehrzahl der Polypeptide ist leicht löslich in Wasser, dagegen wenig oder gar nicht löslich in absolutem Alkohol. Die Löslichkeit in Säuren und Alkalien beruht darauf, daß die Polypeptide wie die Aminosäuren amphotere Elektrolyte sind. Polypeptide scheinen gleichzeitig stärkere Basen und stärkere Säuren zu sein als ihre Komponenten, die Aminosäuren; s. Teil II, Kap. III. Die niedrigeren

Glieder kristallisieren gut, aber mit steigender Molekulargröße werden die Polypeptide amorph und ihre Lösungen kolloid. Die meisten schmelzen erst über 200° unter Zersetzung. Im Gegensatz zu den einfachen Aminosäuren besitzen die Polypeptide gewöhnlich ein ziemlich starkes Drehvermögen. Einige zeigen die Biuretreaktion. Ihre Amino- und Carboxylgruppen spielen in chemischer Hinsicht die gleiche Rolle wie in den Aminosäuren. Durch Alkalien und Säuren werden die Polypeptide ziemlich schwer hydrolysiert; dagegen werden sie, soweit bekannt, ausnahmslos durch Erepsine tierischer und pflanzlicher Herkunft gespalten (ABDERHALDEN, EULER), vgl. S. 189. Peptidspaltende Enzyme scheinen in höheren und niederen Pflanzen sehr verbreitet zu sein; ABDERHALDEN fand sie z. B. im Hefepreßsaft und in Papayotinpräparaten. Physiologisch interessant ist, daß der Pankreassaft nur einen Teil der bis jetzt bekannten Polypeptide spaltet, während der Magensaft (Pepsin) keine derselben angreift. Unwirksam ist auch *Nepenthes*-Saft.

Trennungs- und Bestimmungsmethoden. Gewöhnlich liegt zur Verarbeitung eine durch Hydrolyse von Eiweiß erhaltene Mischung verschiedener Aminosäuren vor.

Nachdem man mit Baryumhydroxyd eventuell anwesende Schwefelsäure gefällt hat, läßt man das in neutraler Lösung schwer lösliche Tyrosin und Cystin ausfallen; diese beiden werden voneinander durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Die Diaminosäuren können, nachdem die Lösung wieder mit Schwefelsäure angesäuert ist, durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden. Für die Trennung und Isolierung der übrigen Monoaminosäuren bedeutet E. FISCHERS Estermethode einen wichtigen Fortschritt (Chem. Ber. 39, 530). Nach diesem Verfahren wird die salzsaure Lösung der Aminosäuren unter vermindertem Druck so stark als möglich eingedunstet; größere Mengen von Glutaminsäure läßt man auskristallisieren, der Rückstand wird in absolutem Alkohol aufgenommen und mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, zuletzt unter Erwärmung, gesättigt, wodurch vollständige Veresterung eintritt. Enthält die Mischung größere Mengen Glycocoll, so wird dieses am geeignetsten als Glycocollesterchlorhydrat abgeschieden, welches man unter 12stündigem Stehen bei 0° ausfallen läßt. Es wird durch den Schmelzpunkt, 144°, identifiziert. Durch wiederholte Sättigung mit Salzsäure kann der allergrößte Teil des Glycocolls ausgefällt werden. Das Filtrat von Glycocollesterchlorhydrat wird nun unter stark vermindertem Druck bei höchstens 40° eingedampft. Nach Ätherzusatz wird der Rückstand mit konz. Natronlauge unter Schütteln und starker Abkühlung genau neutralisiert, die Lösung wird nun mit großem Überschuß von festem Kaliumcarbonat geschüttelt, wodurch die gegen Alkalien empfindlichen, schwach basischen Ester der Asparaginsäure und der Glutaminsäure frei gemacht werden und in den Äther gehen. Nachdem dieser abgedampft ist, gibt man zu der immer noch stark abgekühlten Masse neuen Äther, 33 proz. Natronlauge und festes Kaliumcarbonat in hinreichender Menge, um die in Wasser sehr leicht löslichen Ester der übrigen Säuren, welche jetzt in Freiheit gesetzt werden, auszusalzen. Nach wiederholtem Ausschütteln mit Äther werden alle Extrakte vereinigt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, am besten mit dem von FISCHER und HARRIES beschriebenen Apparat (Chem. Ber. 35).

Die Anzahl der Fraktionen und die Temperaturintervalle derselben wechseln mit der Art der Mischungen; im allgemeinen sind vier Fraktionen unter 100° genügend und enthalten außer wenig Glycocollester auch die Ester von Alanin, Prolin und Aminovaleriansäure, ferner den größten Teil des Leucins und Isoleucins. Der bei 0,5 mm über 100° kochende Anteil enthält hauptsächlich die Ester der Asparaginsäure und Glutaminsäure, beinahe alles Phenylalanin und Serin, sowie unbekannte Produkte. Im Destillationsrückstand findet man unter anderen Diketopiperazine, z. B. Leucinimid.

Phenylalaninester läßt sich durch seine Leichtlöslichkeit in Äther isolieren und wird durch starke Salzsäure hydrolysiert.

Serinester löst sich nicht wie die übrigen Ester in Petroläther.

Die Glutamin-, sowie Asparaginsäureester müssen mit Baryt verseift werden.

Die Esterfraktionen werden schließlich wieder in Aminosäuren zurückverwandelt, was bei den unter 100° abdestillierten Estern durch Kochen mit 5 Vol. Wasser bewirkt wird. Hierbei fällt das schwer lösliche Leucin aus, falls es in größerer Menge anwesend ist.

Die einzelnen Aminosäuren werden oft durch ihre Phenylisocyanatverbindungen und durch die Naphtalinsulfoderivate charakterisiert.

Erwähnt seien noch folgende Reaktionen:

Glycocoll läßt sich als Äthylesterchlorhydrat nachweisen (S. 177).

Leucin liefert eine Benzoylverbindung vom F. 105 bis 107°.

Glutaminsäure wird als Chlorhydrat nachgewiesen.

Asparagin kann leicht zur Kristallisation gebracht werden. SCHULZE fällt es mit $Hg(NO_3)_2$ (Chem. Ber. 15). In Geweben und Schnitten kristallisiert Asparagin aus, wenn dieselben in starken Alkohol gelegt werden. Zu quantitativen Versuchen verwendet man (SCHULZE, Bot. Ber. 25) SACHSSES azotometrische Methode (Zersetzung durch salpetrige Säure, vgl. S. 166), oder man spaltet die Amidgruppe durch zweistündiges Kochen mit 2 proz. Schwefelsäure als NH_3 ab (SCHULZE).

Tyrosin wird durch mehrere Farbenreaktionen erkannt. Nach PIRIA löst man Tyrosin in warmer konz. Schwefelsäure, wobei sich Tyrosinschwefelsäure bildet. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisiert und filtriert; das Filtrat färbt sich mit $FeCl_3$ violett. Bei der Probe von DENIGÈS-MÖRNER setzt man festes Tyrosin zu einer Lösung von 1 Vol. Formol, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. konz. Schwefelsäure. Kocht man nun, so tritt eine schöne und dauerhafte grüne Färbung auf.

Die Hexonbasen, welche sämtlich durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, können nach folgender, von KOSSEL und KUTSCHER ausgearbeiteten Methode bestimmt werden (H. 31): Die Phosphorwolframatfällung wird durch Kochen mit Baryt zersetzt und Ammoniak durch Destillation mit Baryumcarbonat abgespalten. Hierauf setzt man Ag_2SO_4 im Überschuß zu und sättigt mit Baryt. Dabei fallen Histidin und Arginin aus, während Lysin im Filtrat bleibt und daraus durch Phosphorwolframsäure ausgefällt und später in das Pikrat übergeführt werden kann. Die Histidin- und Argininfällungen werden gelöst, von Baryt und Silber befreit; setzt man nun vorsichtig Silbernitrat und Baryt zu, so fällt nur Histidin aus (KOSSEL und PATTEN, H. 38).

Tryptophan ist durch die Reaktion von ADAMKIEWICZ-HOPKINS (S. 175) charakterisiert und wird außerdem durch Bromwasser rot gefärbt.

Die Polypeptide verhalten sich Phosphorwolframsäure gegenüber verschieden. Einfache Polypeptide werden nicht niedergeschlagen, aber die Fällbarkeit nimmt mit der Länge der Kette zu. Gewisse Tripeptide und bei-

nahe alle höheren Polypeptide lassen sich aus schwefelsaurer Lösung fällen, lösen sich aber meist wieder im Überschuß des Fällungsmittels. Manche Peptide bilden schwer lösliche Silbersalze und können deshalb aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Silbernitrat gefällt werden (FISCHER, Chem. Ber. 40, 3712).

Im übrigen sind die Polypeptide durch ihre Benzoyl- und Naphtalinsulfoverbindungen charakterisiert.

Die Naphtalinsulfoverbindungen geben auch über die Struktur der Polypeptide Aufschluß. Beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Salzsäure wird nämlich die Polypeptidkette gesprengt, während die Bindung der Naphtalinsulfogruppe mit der Aminosäure erhalten bleibt. Man kann auf diese Weise die am Anfang der Kette befindliche Aminosäure kennzeichnen (FISCHER und ABDERHALDEN).

Spezialliteratur: E. FISCHER, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne, Berlin 1906.

Kap. XXII. Eiweißstoffe.

Definition und Einteilung. Obwohl die natürlichen Eiweißstoffe eine physiologisch eigenartige und wohl begrenzte Gruppe bilden, läßt sich doch bis auf weiteres nur schwer eine Definition geben, welche diese wichtigsten aller Bestandteile der Organismen exakt zusammenfaßt. Man kann sagen, daß Eiweißstoffe Kondensationsprodukte von Aminosäuren bilden, welche hauptsächlich durch Amidbindungen verknüpft sind, wie in Polypeptiden. Hiernach sollten allerdings auch die Polypeptide selbst zu den Eiweißkörpern gerechnet werden, und wirklich ist es kaum möglich, eine rationelle Grenze zwischen den Eiweißstoffen und ihren Spaltungsprodukten zu ziehen. Der Konstitution nach ist noch kein Eiweiß erforscht, und aus diesem Grunde kann auch einstweilen keine streng chemische Klassifikation durchgeführt werden. Man kann die nativen Eiweißstoffe der Pflanzen folgendermaßen gliedern:

I. Eigentliche Eiweißstoffe (Proteïne).

a) Albumine.
b) Globuline und Nucleoalbumine (?): Die Edestingruppe und Legumingruppe.
c) Die Gliadingruppe.

II. Proteïde.

Nucleoproteïde.
Glucoproteïde.

Hierzu kommen die **Spaltprodukte** der Eiweißkörper:

Albumosen und Peptone.
Nucleïnsäuren.

Zusammensetzung und Eigenschaften. Trotz der Menge verschiedener Radicale, die in Eiweißmolekülen vorkommen, wechselt die elementare, prozentische Zusammensetzung dieser Stoffe nur wenig. Für Pflanzeneiweiße hat man folgende Grenzwerte gefunden:

C	50,7	bis	55,0 Proz.
H	6,7	„	7,3 „
N	15,4	„	19,3 „
S	0,4	„	1,5 „
O	19,1	„	23,7 „
P	0	„	0,5 „

Eine Molekularformel hat man bisher für keinen Eiweißkörper mit einiger Sicherheit berechnen können, weder aus den analytischen Daten, noch durch physikalisch-chemische Methoden. Für die einfacheren Eiweiße dürfte ein Wert von ungefähr 10000 am besten den Tatsachen entsprechen, und zwar sowohl den Resultaten osmotischer Bestimmungen als den Ergebnissen chemischer Versuche, wie z. B. der Jodierung. Die Molekulargewichte der Proteïde sind vermutlich noch bedeutend größer.

Mit dem Molekulargewicht wächst, wie neuerdings wieder die Polypeptiduntersuchungen FISCHERS gezeigt haben, die Neigung der Stoffe, in den sogenannten kolloiden Zustand überzugehen. Tatsächlich variiert diejenige Eigenschaft, auf welche lange Zeit hindurch der charakteristische Unterschied zwischen Kristalloiden und Kolloiden gegründet wurde, nämlich die Diffusionsfähigkeit, kontinuierlich zwischen diesen beiden Klassen, und auch bei Eiweißkörpern nimmt die Diffusionsfähigkeit regelmäßig mit steigendem Molekulargewicht ab. Wenn im kolloiden Grenzzustand die Molekülaggregate sehr groß werden, so hören dieselben auf, wirklich gelöst zu werden; das System wird dann ein heterogenes und die Diffusionsfähigkeit verschwindet.

Im übrigen zeigen die Eiweißstoffe alle diejenigen Eigenschaften, welche für den kolloiden Zustand charakteristisch sind; besonders werden sie durch Erhitzen koaguliert und auch in der Kälte durch zahlreiche Neutralsalze ausgesalzen. Wird die Lösung eines nativen Eiweißkörpers erhitzt, so wird die gelöste Substanz bei einer gewissen Temperatur koaguliert. Hierbei entsteht ein Gel, welches nicht mehr die Fähigkeit besitzt, in Lösung zu gehen; der ursprüngliche Eiweißstoff hat somit durch die Erhitzung eine chemische Veränderung erfahren, er ist denaturiert worden. Vollständig werden natürliche Eiweiße nur in saurer Lösung koaguliert, in neutraler Lösung ist die Fällung unvollständig und in alkalischer Lösung bleibt sie meist überhaupt aus. Will man deshalb durch Wärmekoagulation Eiweiß nachweisen, so kocht man die neutrale Flüssigkeit und setzt hierauf etwas Essigsäure zu.

Die Aussalzung der Eiweißkörper kann durch zahlreiche Salze leichter Metalle bewirkt werden. Es ist dies von erheblicher praktischer Bedeutung, weil dadurch sowohl die verschiedenen Eiweißstoffe, wie sie in natürlichen Flüssigkeiten vorkommen, als auch die Spalt-

produkte des Eiweißes bis zu einem gewissen Grade sich voneinander trennen lassen. Diejenige Konzentration, in welcher ein Salz einen Eiweißstoff zu fällen vermag, ist, wie HOFMEISTER hervorgehoben hat, für diesen charakteristisch. Andererseits ist bei verschiedenen Salzen die aussalzende Fähigkeit sehr verschieden. Am wirksamsten ist Ammoniumsulfat, auch Magnesiumsulfat und Kochsalz werden oft angewandt. Einen annähernd gleichartigen Effekt übt Alkohol aus. Die meisten dieser Fällungen sind, wenigstens unmittelbar nach dem Aussalzen, in Wasser beinahe unverändert löslich, und die Erscheinung ist somit praktisch reversibel.

Das Aussalzen der Eiweißstoffe beruht auf verschiedenen Umständen. Teils wird ihre Löslichkeit durch größere Salzmengen erniedrigt, ganz wie diejenige anderer nicht dissoziierter Körper (s. Teil II, Kap. IV). Außerdem setzen sich diejenigen Eiweiße, welche ausgesprochen basischen oder sauren Charakter besitzen, mit den Mineralsalzen zu Eiweißsalzen um, welche mit jenen ein Ion gemeinsam haben; ihre Löslichkeit wird dadurch nach dem Massenwirkungsgesetz beeinflußt. Dazu macht sich manchmal auch der Einfluß geltend, welchen Salze auf Kolloide und Suspensionen im allgemeinen ausüben (s. hierüber Teil II, Kap. V).

Wie die meisten Kolloide, fallen die Eiweißstoffe amorph aus und bilden ein sogenanntes Gel. Indessen ist seit langer Zeit bekannt, daß gewisse Eiweißkörper in den Pflanzen kristallisiert auftreten, z. B. in den Aleuronkörnern der Samen. Zwar hat NÄGELI die Kristallstruktur derartiger Phytoglobuline bezweifelt, aber vermutlich mit Unrecht, da es gelungen ist, einige derselben umzukristallisieren (MASCHKE; SCHMIEDEBERG und DRECHSEL). Später haben HOFMEISTER und seine Schüler auch gewisse in der lebenden Zelle nicht kristallisierende Eiweiße zur Kristallisation bringen können (s. unten). Allerdings enthalten diese Kristalle nicht die freien nativen Eiweißstoffe, sondern deren Sulfate, abgesehen von unvermeidlichen kleinen Verunreinigungen. Überhaupt können wir bis jetzt keinen einzigen der bisher isolierten, natürlichen Proteïne mit Sicherheit als chemisch einheitlich ansprechen.

Die Eiweißstoffe sind optisch-aktiv, und zwar linksdrehend. Die spezifische Drehung pflanzlicher Eiweiße variiert nach OSBORNE und HARRIS zwischen — 41° und — 92°; nur ausnahmsweise hat man stärker drehende Proteïnsubstanzen angetroffen.

Mit Basen und Säuren bilden die Eiweiße Salze, welche in wässeriger Lösung nicht unerheblich hydrolysiert sind. Dieselben können mit der Zeit unter Denaturierung in Eiweißderivate übergehen, welche man Alkali- und Acidalbuminate nennt. Die Eiweiße selbst sind amphotere Elektrolyte, deren Reaktion durch die Natur der Komponenten bedingt wird. Man kennt einesteils Eiweißkörper, welche zum größten Teil aus Monaminosäuren (außerdem 15 bis 20 Proz. Diaminosäuren) bestehen; diese sind gegenüber Lackmus fast neutral. Mit zunehmendem Gehalt an Diaminosäuren steigt die Basizität und kann sich zuweilen sehr deutlich geltend machen.

Reaktionen und Zusammensetzung. Solange keine Anhaltspunkte über die chemische Natur der Eiweißstoffe vorlagen, war man darauf angewiesen, sie durch gewisse Proben zu charakterisieren. Viele derselben sagen im Grunde genommen recht wenig über die Art der untersuchten Eiweißstoffe aus und sind fast nur geeignet, die Gegenwart eines Eiweißstoffes überhaupt anzuzeigen. Zu diesen Proben zählen mehrere wohlbekannte Farbenreaktionen, unter welchen die folgenden besonders bemerkenswert sind.

1. Die Biuretreaktion: Eine mit überschüssigem Alkali versetzte Eiweißlösung liefert mit ein paar Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung eine violette Färbung. In gewissen Fällen, besonders mit den Spaltprodukten, den Albumosen und Peptonen erhält man Rotfärbung. Wichtigste Eiweißreaktion, da sie im allgemeinen (jedoch nicht ausnahmslos) allen eiweißartigen Stoffen und auch den höheren Polypeptiden zukommt, nicht aber den einfachsten Spaltprodukten, den Aminosäuren. Die Färbung ist charakteristisch für Stoffe, welche zwei $CO.NH_2$-Gruppen enthalten, sei es in direkter Verbindung, sei es voneinander durch C oder N getrennt, sowie auch für die Gruppierung $\begin{matrix}-CH.NH- \\ \cdot \\ CO.NH-\end{matrix}$ im Eiweiß. Biuret selbst hat die Zusammensetzung $HN:(CO.NH_2)_2$.

2. Die Xanthoproteïnreaktion: Mit konz. Salpetersäure geben warme, zuweilen auch kalte Eiweißlösungen eine dunkelgelbe Färbung, welche mit NaOH in Rotbraun und mit NH_3 in Violett übergeht. Die Probe beruht auf der Nitrierung aromatischer Kerne und kommt folglich nicht nur den Eiweißstoffen zu, sie wird z. B. auch mit Huminsubstanzen erhalten.

3. Millons Reaktion: Rotfärbung beim Kochen mit Mercuronitrat und etwas salpetriger Säure, ist eine durch die Tyrosingruppe im Eiweiß bedingte Phenolreaktion (S. 79).

4. Molischs Reaktion: Violettfärbung durch Zusatz von konz. Schwefelsäure zu einer Mischung der Probe und einer alkoholischen α-Naphtollösung, ist eine Furolreaktion, welche mit allen Eiweißstoffen erhalten wird und auf eine in ihnen vorkommende Kohlehydratkomponente schließen läßt.

5. Adamkiewicz-Hopkins Reaktion ist durch das Tryptophan des Eiweißes bedingt (s. S. 175).

6. Die Schwefelbleireaktion, Schwarzfärbung beim Kochen mit Alkali und Bleisalzen, beruht auf der Abspaltung von Schwefelwasserstoff und wird mit allen schwefelhaltigen Eiweißkörpern, nicht aber mit Protaminen und Peptonen erhalten.

Allgemeine Fällungsmittel der Eiweißkörper sind:

1. Alkohol. Die Konzentrationsgrenzen für die verschiedenen Alkoholfällungen sind charakteristisch für die einzelnen Eiweißarten. Alle Proteïne werden durch absoluten Alkohol gefällt.

2. Die meisten Salze der Schwermetalle. Am häufigsten angewandt werden Eisenchlorid und Eisenacetat, Kupferacetat und -sulfat, Sublimat, sowie neutrales und basisches Bleiacetat.

3. Zahlreiche Säuren, welche mit den basischen Eiweißgruppen reagieren. Die meisten dieser Säuren sind gleichzeitig Alkaloidreagenzien (vgl. S. 164). Hierher gehören:

a) Komplexe Metallsäuren: Jodquecksilberjodwasserstoffsäure (BRÜCKEs Reagens), Jodwismut- und Jodjodwasserstoffsäure, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Platinchlorwasserstoffsäure.

b) Organische Säuren, wie Gerbsäure, Pikrinsäure und Trichloressigsäure; auch gewisse saure Anilinfarbstoffe, welche sehr empfindliche Fällungsmittel bilden, so z. B. Ponceau und Palatinrot.

Die Fällbarkeit durch die Alkaloidreagenzien dürfte durch die Anwesenheit der basischen Diaminosäurereste (der Hexonbasen) bedingt sein und ist nur in saurer Lösung vollständig. Partielle Fällung erhält man auch in neutraler Lösung.

c) Starke Mineralsäuren. Eine scharfe und praktisch wichtige (klinische) Probe besteht in der Fällung mit konz. Salpetersäure.

Proteïne.

Zu den Proteïnen oder eigentlichen Eiweißkörpern der Pflanzen gehören die Albumine und die Globuline, zu welchen vielleicht die Edestingruppe zu zählen ist; ferner die Gliadine und schließlich seien hier die Legumine angereiht, welche wohl den Nucleoalbuminen am nächsten kommen.

1. Albumine und Globuline stimmen in vielen wesentlichen Eigenschaften miteinander überein. Sie sind löslich in verdünnten Salzlösungen und kommen demzufolge im Zellsaft der Pflanzen gelöst vor, und zwar oft gemeinschaftlich. Phosphor fehlt stets. Der Schwefelgehalt ist relativ hoch, ungefähr 1 Proz. in Globulinen und 1,6 bis 2,2 Proz. in Albuminen, welch letztere unter allen Eiweißstoffen den höchsten Schwefelgehalt besitzen. In Alkohol sind sowohl Albumine als Globuline unlöslich; durch Ammoniumsulfat werden zuerst die Globuline (bei halber Sättigung) ausgesalzen, hierauf die Albumine bei $^2/_3$ bis totaler Sättigung. Der charakteristische Unterschied zwischen beiden Gruppen liegt in ihrem Verhalten zu reinem, salzfreiem Wasser, in welchem die Globuline ausfallen, während die Albumine gelöst bleiben; sie können daher durch Dialyse getrennt werden. Wässerige Lösungen von Albuminen werden ferner beim Kochen nur in Gegenwart von Neutralsalzen koaguliert. Durch Zusatz von wenig Säuren oder Alkalien werden die Albumine nicht gefällt.

Während die Albumine im Tierkörper (im Serum, in Eiern und in Milch) eine hervorragende Rolle spielen, sind nur wenig pflanzliche Albumine bekannt. Zu diesen gehört:

Leukosin in Getreidekörnern (CHITTENDEN, OSBORNE); koaguliert bei 52°. Nach CZAPEK kommen andere Albumine im Leptomteil der Bäume zusammen mit Globulinen im Frühling vor. Vgl. auch PALLADIN (Z. f. Biolog. **31**).

Mit genügender Sicherheit haben sich bis jetzt noch keine Pflanzenstoffe als Globuline charakterisieren lassen. Zwar kommt eine Anzahl der häufigsten pflanzlichen Reserveproteïne in bezug auf Fällungsreaktionen usw. den Globulinen am nächsten; indessen glaubt man in gewissen dieser Reservestoffe einen phosphorhaltigen Rest nachgewiesen zu haben, welcher durch Pepsin abgespalten werden kann (Legumin, WIMAN, MALYS Jb. 27). Von den Nucleoproteïden des Zellkerns (S. 186) unterscheiden sich diese phosphorhaltigen Verbindungen scharf durch die Abwesenheit von Purinbasen und Pentoseresten. Da die Bindungsweise und Stellung des Phosphors in den Reserveeiweißen der Samen noch nicht aufgeklärt worden ist, so seien hier die phosphorhaltigen (WEYLS Phytovitelline) zugleich mit den phosphorfreien Reserveproteïnen besprochen, aber, wie betont werden soll, nur auf Grund ihrer biologischen Zusammengehörigkeit.

2. Edestine und Legumine. Die Hauptmasse der Aleuronkörner in Samennährgeweben besteht aus hierhergehörigen Eiweißstoffen oder den entsprechenden Salzen, welche nicht selten im Innern des Kornes, z. B. bei *Bertholletia*, in schönen Kristallen (Oktaëdern) ausgebildet sind. Als Säuren sind sie imstande, Calcium- und Magnesiumsalze zu bilden, welche gut kristallisieren und sich im Reserveeiweiß vorfinden. Die Globoide der Aleuronkörner enthalten Ca, Mg und Phosphorsäure in organischer Bindung.

Edestin ist sicher phosphorfrei und gehört durch die Untersuchungen von OSBORNE, ABDERHALDEN u. a. zu den best charakterisierten Eiweißstoffen. Edestine sind isoliert worden aus Hanfsamen, Getreidekörnern (0,7 bis 1,5 Proz.), aus den Samen von *Cucurbita, Helianthus, Linum, Ricinus, Bertholletia, Cocos*, sowie aus anderen Nüssen (s. OSBORNE u. CAMPBELL, J. Am. Ch. Soc. **18**, **19**). Ob alle diese Produkte identisch sind, ist noch ungewiß; jedenfalls ist die Zusammensetzung sehr ähnlich. Linksdrehend, wird durch Sättigung mit Kochsalz nicht gefällt. Konnte in Kristallform dargestellt werden. Die Zusammensetzung des Hanfsamenedestins beträgt im Mittel: C 51,25 Proz., H 6,88 Proz., N 18,69 Proz., S 0,90 Proz., O 22,28 Proz. Die bei der Hydrolyse verschiedener Edestine gebildeten Aminosäuren sind aus der Tabelle S. 187 zu ersehen.

Verhältnismäßig gut untersucht sind die Reserveproteïne in den Samen der Leguminosen, wie Phaseolin und Phaselin, Legumin und Conglutin.

Phaseolin macht 20 Proz. der Trockensubstanz in den Samen von *Phaseolus multiflorus* aus.

Phaselin, welches das vorhergehende begleitet, wird schon von schwächeren Kochsalzkonzentrationen als Phaseolin in Lösung gehalten.

Legumin ist der Hauptbestandteil des Reserveeiweißes von Erbsen- und Wickensamen. Löst sich in 5 proz. oder stärkerer Kochsalzlösung.

Wird durch Magnesiumsulfat nicht ausgesalzen. Enthält 0,35 Proz. Phosphor. Rote Biuretreaktion.

Conglutine sind dem Legumin ähnlich. Nach OSBORNE werden mit diesem Namen nur mehr die Proteïne der Lupinensamen bezeichnet. Wurden besonders von E. SCHULZE studiert (H. 24, 26, 30, 33, 35), dem wir überhaupt ausgedehnte und sehr exakte Untersuchungen über Pflanzeneiweiße verdanken.

Zur Charakteristik der verschiedenen Reserveproteïne dient teils die Konzentration des gerade noch fällenden Ammoniumsulfats, teils der Gehalt an Amidstickstoff (s. S. 190; OSBORNE und HARRIS, J. Am. Ch. Soc. 25). Die Spaltprodukte findet man in der Tabelle S. 187 angegeben.

3. Alkohollösliche Proteïne oder Gliadine. Die Hauptmasse der Eiweißkörper in Getreidekörnern löst sich nicht in Wasser und Salzen, ist dagegen in oft recht starkem Alkohol löslich. Von absolutem Alkohol werden sie jedoch immer gefällt. In Weizenkörnern bilden sie in Gemeinschaft mit anderen Reserveeiweißen den sogenannten Pflanzenleim oder Kleber; in anderen Gramineensamen ist die Kleberbildung geringer oder fehlt. Im Weizenkleber kann man zurzeit unterscheiden:

Glutencaseïn = LIEBIGS Pflanzenfibrin, welches beim Kneten mit kaltem, 60 bis 80 proz. Alkohol ungelöst bleibt und lysinhaltig ist.

Eine andere Fraktion ist in 80 proz. Weingeist leicht löslich. RITTHAUSEN hatte sie in Gliadin, Glutenfibrin und Mucedin zerlegt. Macht 4 Proz. vom Trockengewicht des Weizenkornes aus. Findet sich nicht in der peripherischen sogenannten Glutenschicht des Endosperms, sondern nur in dessen stärkehaltigem Teil. Etwas löslich in Kochsalzlösung.

Unter den Komponenten dieser Fraktion sind zwei näher untersucht, welche zusammen 90 Proz. der Proteïnstoffe im Endosperm ausmachen, nämlich

a) **Gliadin**, welches lysinfrei ist, und

b) **Glutenin**, woraus OSBORNE und CLAPP etwas Lysin erhielten. Bezüglich der übrigen Spaltprodukte siehe Tabelle S. 188.

Zeïn im Mais wird sogar von 96 proz. Alkohol gelöst, geht aber durch Berührung mit Wasser leicht in eine völlig unlösliche Modifikation über. Durch sehr gelinde Spaltung mit Baryt hat DENSTEDT (H. 48) aus Zeïn eine Reihe albumoseähnlicher amorpher Stoffe erhalten, die er als Zeïnosen bezeichnet.

Hordeïn, im Gerstenkorn, verschieden von Gliadin (KLEINSCHMITT, H. 54).

Avenin hat ABDERHALDEN durch KOH aus Hafer extrahiert und mit Essigsäure abgeschieden (s. Tabelle S. 187). Welcher Eiweißklasse es zugehört, ist unentschieden.

Die an Diaminosäuren reichen Protamine und Histone sind in Pflanzen noch nicht nachgewiesen; indessen hat man allen Grund, ihre Gegenwart in Spermatozoiden anzunehmen.

Proteïde.

Die Proteïde setzen sich aus echten „einfachen" Eiweißkörpern und anderen, oft hochmolekularen Verbindungen zusammen. Sie gehören somit zu den kompliziertesten Stoffen, die wir kennen. In den Pflanzen hat man als Vertreter dieser Körperklasse bisher fast ausschließlich Nucleoproteïde gefunden.

Die Nucleoproteïde sind in Wasser lösliche, schwach saure Körper, welche in der Wärme koagulieren und sich aussalzen lassen. Charakteristisch ist ein Phosphorgehalt von 0,3 bis 3 Proz., welcher sich durch Pepsin-Salzsäure oder verdünnte Natronlauge ganz abspalten läßt und sich in den als Nucleïne bezeichneten, schwer oder nicht löslichen Spaltungsprodukten wiederfindet. Durch die tryptischen Enzyme werden die Nucleïne kräftig weiter angegriffen und zerfallen dabei in echte Eiweiße und Nucleïnsäuren. Die gleiche Spaltung kann man bei vorsichtiger Anwendung von Essigsäure durchführen. Der gesamte Phosphor bleibt in den Nucleïnsäuren, welche außerdem Stickstoff enthalten, aber frei von Schwefel sind. Bei der Hydrolyse liefern sie Phosphorsäure, Pyrimidin- und Purinderivate (Kap. XX), Pentosen und Lävulinsäure. Untersucht wurden sie besonders von Kossel und seinen Schülern, von Osborne, Bang, Steudel und v. Fürth. Die Konstitutionsformeln, die sich gegenwärtig aufstellen lassen, sind nur hypothetisch. Die Nucleïnsäuren sind mehrbasisch, ihr Äquivalentgewicht variiert zwischen 300 und 600, ihr Molekulargewicht ist jedoch wahrscheinlich vielmals größer. Durch Säuren, sowie durch reines Wasser werden sie zerlegt, gegen die Einwirkung von Alkali sind sie dagegen sehr widerstandsfähig. Sie werden außerdem durch besondere Enzyme, die Nucleasen, angegriffen, eine Gruppe sowohl hydrolysierender als oxydierender Enzyme, welche oft in Gemeinschaft mit Trypsin und Erepsin vorkommen; reines Trypsin wirkt nach F. Sachs (H. 46) gar nicht auf Nucleïnsäuren ein. Die Zusammensetzung vegetabilischer und animalischer Nucleïnsäuren scheint angenähert übereinzustimmen.

Die Nucleoproteïde sind von hervorragenderer Bedeutung als die physiologisch wichtigsten Bestandteile des Zellkerns. In den außerordentlich großen und komplizierten Nucleoproteïnmolekülen scheint die Pflanze ihr für die Entwickelung der Nachkommenschaft oder neuangelegter Teile wertvollstes Material zu konzentrieren. Von mikroanalytischer Bedeutung ist die Eigenschaft der Nucleoproteïde, unter Salzbildung besonders basische Anilinfarben stark zu absorbieren (das Chromatin der Zellkerne hat davon seinen Namen erhalten).

Triticonucleïnsäure, im Weizenembryo, ist in Wasser schwerer löslich als andere bekannte Nucleïnsäuren. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +66$ bis 74°. Osborne und Harris (H. 36) geben folgende Elementarzusammensetzung an:

C 34,65, H 4,30, N 15,88, P 8,70, O 36,47 Proz.,

derselben entspricht die Formel $[C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}]_x$.

Spaltungsprodukte aus Pflanzeneiweißen.

	Edestin aus					Eiweiß aus		Legumin aus				Conglutin aus *Lupinus luteus* Abderhalden und Herrick	Avenin aus Hafer Abderhalden und Hämäläinen	Zeïn aus Mais Langstein Kossel und Kutscher	Gliadin aus Weizenmehl Abderhalden und Samuely	Glutencaseïn aus Weizenmehl Abderhalden und Malengreau
	Hanfsamen		Baumwollsamen Abderhalden und Rostocki	Sonnenblumensamen Abderhalden und Reinbold	*Cucurbita*-Samen Abderhalden und Berghausen	Kiefernsamen		Erbsen			*Vicia faba*					
	Abderhalden	Kossel und Patten				Abderhalden und Teruuchi	Schulze und Winterstein	Schulze und Winterstein	Ritthausen und Kreusler	Osborne und Clapp	Abderhalden und Babkin					
Glycin . . . Proz.	3,8	—	1,2	2,5	0,08	0,6	—	—	—	0,38	1	0,8	1,0	—	0,68	0,41
Alanin . . „	3,6	—	4,5	4,5	+	1,8	—	—	—	2,08	2,8	2,5	2,5	0,5	2,66	0,30
Valin . . . „	+	—	+	0,6	0,7	+	—	—	—	—	1	1,1	1,8	—	0,33	—
Leucin . . „	20,9	—	15,5	12,9	4,7	6,2	—	—	—	8,00	8,2	6,75	15	11,25	6,0	4,10
Phenylalanin „	2,4	—	3,9	4,0	2,6	1,2	—	—	—	3,75	2,0	3,1	3,2	6,96	2,6	1,0
α-Prolin . . „	1,7	—	2,3	2,8	1,7	2,8	—	—	—	3,22	2,3	2,6	5,4	1,94	2,4	3,97
Glutaminsäure „	6,3	—	17,2	13,0; 14,5	13,4	7,8	—	—	1,5	13,80	16,3	19,5	18,4	11,78	27,6	24
Asparaginsäure „	4,5	—	2,9	3,2	4,5	1,8	—	—	3,5	5,30	7,9	3,0	4,0	—	1,24	0,64
Cystin . . . „	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Serin . . . „	0,33	—	0,4	0,2	—	0,08	—	—	—	0,3	—	—	—	—	0,12	—
Oxy-α-prolin „	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tyrosin . . „	2,13	—	2,3	2,0; 2,3	1,4	1,7	—	—	—	1,55	2,8	—	1,5	10,06	2,37	1,9
Lysin . . . „	1,05	1,65	—	—	—	—	0,25	5,05	—	4,29	—	2,1	—	0	—	2,15
Histidin . . „	1,1	2,19	—	—	—	—	0,62	1,1	—	2,4	—	0,6	—	0,81	—	1,14
Arginin . . „	11,7	14,17	—	—	—	—	10,9	4,6	—	10,12	—	6,6	—	1,82	—	4,4
Tryptophan „	+	—	+	—	—	+	—	—	—	+	—	—	—	2,56	1	—
Ammoniak . „	—	1,74	—	—	—	—	—	—	—	1,99	—	—	—	—	—	—
Literatur . . .	H. 37	H. 38	—	—	—	H. 45	H. 33	H. 33	—	—	H. 47	H. 45, 47; H. 33	H. 52	H. 37; H. 31	—	H. 48; H. 31

Spaltungsprodukte aus Pflanzeneiweißen
nach OSBORNE und CLAPP.

	Gliadin aus		Glutenin aus Weizenmehl	Leukosin aus Weizenkeimlingen	Zein aus *Zea Mays*	Edestin (Amandin) aus Mandeln	Phaseolin a. *Phaseolus vulgaris*
	Roggenmehl	Weizenmehl					
Glycin . . . . Proz.	0,13	—	0,89	0,94	0,00	0,51	0,55
Alanin . . . . "	1,33	2,00	4,65	4,45	2,23	1,40	1,80
Valin . . . . "	?	0,21	0,24	0,18	0,29	0,16	1,04
Leucin . . . . "	6,30	5,61	5,95	11,34	18,60	4,45	9,65
Phenylalanin . "	2,70	2,35	1,97	3,88	4,87	2,53	3,25
α-Prolin . . . "	9,82	7,06	4,23	3,18	6,53	2,44	2,77
Glutaminsäure "	33,81	37,33	23,42	6,73	18,28	23,14	14,54
Asparaginsäure "	0,25	0,58	0,91	3,35	1,41	5,42	5,24
Cystin . . . . "	?	0,45	0,02	—	?	?	?
Serin . . . . . "	0,06	0,13	0,74	—	0,57	?	0,38
Tyrosin . . . "	1,19	1,20	4,25	3,34	3,55	1,12	2,18
Lysin . . . . "	0,00	0,00	1,92	2,75	0,00	0,70	3,92
Histidin . . . "	0,39	0,61	1,76	2,83	0,43	1,58	1,97
Arginin . . . "	2,32	3,16	4,72	5,94	1,16	11,85	4,89
Tryptophan . . "	+	+	+	+	0,00	+	+
Ammoniak . . "	5,11	5,11	4,01	1,41	3,61	3,70	2,06
Literatur:							
Am. J. Physiol. . .	20	17	17	17	20	20	18

Hefenucleïnsäure ist eisenhaltig und enthält außerdem:

C 34,07, H 4,31, N 16,03, P 9,04, O 36,55 Proz.,

hieraus berechnet sich die Formel $[C_{40}H_{54}(OH)_5N_{14}P_4O_{27}]_x$.

Im Haferkorn findet sich ein Nucleoproteïd, welches eine eisenhaltige Nucleïnsäure liefert; dieselbe gibt nicht MILLONs Reaktion.

Im allgemeinen sind Nucleïnsäuren befähigt, Eisen komplex zu binden.

Glucoproteïde enthalten neben dem Eiweiß eine reichliche Menge von Kohlehydraten oder von Aminoderivaten derselben (z. B. Galactosamin). Man erkennt diese Proteïde an ihrer schleimigen Beschaffenheit. Durch Erhitzen kann man ihre zähen, wässerigen Lösungen, z. B. Speichel, nicht zur Koagulation bringen. Von Säuren werden sie gefällt, von verdünnten Alkalilösungen werden die Glucoproteïde jedoch auf Grund ihres sauren Charakters leicht gelöst. Bezüglich ihres Vorkommens im Pflanzenreich liegt bis jetzt nur eine Angabe von ISHII vor, daß *Dioscorea*-Knollen ein Glucoproteïd enthalten.

Albumosen und Peptone.

Werden Eiweißkörper durch Pepsin, Trypsin oder Papayotin hydrolysiert, so entsteht nicht direkt eine Mischung der einfachen Aminosäuren, sondern es bilden sich zunächst verschiedene Zwischenprodukte

Es liegt in der Natur der Sache, daß zwischen dem Eiweißmolekül und seinen einfachsten Spaltprodukten eine kontinuierliche Serie von Verbindungen stetig abnehmender Molekulargröße liegt, welche gegeneinander kaum begrenzt werden können. Die Produkte, welche in der Wärme nicht koagulieren, hat man indessen schon vor langer Zeit in zwei Gruppen geteilt, die Albumosen und Peptone.

Die Albumosen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie sich noch aussalzen lassen, was mit den Peptonen nicht der Fall ist. Die Peptone sind äußerst leicht löslich.

Die Fraktionen, in welche die Albumosen eingeteilt werden können, haben verschiedene Namen erhalten, und man hat versucht, sie durch ihre physikalischen Eigenschaften, besonders ihre Löslichkeit, zu charakterisieren. Da indessen diese Klassifikationsversuche nur als Vorläufer einer chemisch begründeten Einteilung anzusehen sind, können sie hier übergangen werden.

Sowohl Albumosen wie Peptone geben die Biuretreaktion; bei letzteren tritt sie mit rein roter Farbe ein. Auch die Xanthoproteïnreaktion fällt allgemein positiv aus. Was die übrigen Eiweißreaktionen betrifft, so verhalten sich die verschiedenen Albumosen und Peptone je nach ihren Komponenten verschieden. Peptone sind im allgemeinen schwefelfrei. Durch die Alkaloidreagenzien werden sämtliche Albumosen gefällt; die Niederschläge, besonders mit Gerbsäure, lösen sich jedoch mehr oder weniger leicht im Überschuß des Fällungsmittels. Mit Salzen der Schwermetalle geben die Albumosen Niederschläge, welche sich ebenfalls im Überschuß des Reagenzes meist wieder auflösen. Die Peptone geben mit Schwermetallsalzen und mit Mineralsäuren überhaupt keine Fällungen mehr, mit den Alkaloidreagenzien nur in gewissen Fällen.

Albumosen und Peptone werden ihrerseits durch Hydrolyse weiter gespalten; von Pepsin werden sie nur wenig angegriffen, bedeutend kräftiger wirkt Trypsin, aber die totale Spaltung in Aminosäuren bewirken nur die Erepsine, welche in den Därmen der höheren Tiere vorkommen und sich auch in Pflanzen, besonders in Samen, ferner in Pilzen verbreitet finden. Durch Erepsin werden, soweit bekannt, alle Peptone und Peptide gespalten.

Ein Pepton kommt nach MACK (H. 42) in ruhenden Samen von *Lupinus luteus* vor.

Im Anschluß an die Peptone muß erwähnt werden, daß SIEGFRIED aus Peptonen von Reserveproteïnen ein relativ einfaches Spaltprodukt, die Base Glutokyrin von der Zusammensetzung $C_{21}H_{32}N_9O_8$ gewonnen hat. Sie besteht vielleicht aus 1 Mol. Arginin + 1 Mol. Lysin + 1 Mol. Glutaminsäure + 1 Mol. Glycocoll — 4 H_2O.

Analyse. Die qualitativen Eiweißproben sind bereits auf S. 182 erwähnt. Eine analytische Untersuchung des Eiweißes umfaßt einesteils Elementaranalysen des Materials; dasselbe muß vorher durch fraktionierte Aussalzung möglichst einheitlich gemacht und gereinigt worden sein; wenn möglich, wird es umkristallisiert und durch Dialyse von Salzen befreit. Andernteils sind die hydrolytischen Spaltprodukte zu ermitteln. Eine quanti-

tative Trennung der zahlreichen Aminosäuren, welche bei der Zerlegung des Eiweißmoleküls entstehen, ist eine außerordentlich schwere Aufgabe, welche indessen für die Lösung der Konstitutionsprobleme in dieser Gruppe von größter Wichtigkeit ist. E. SCHULZE und seine Schüler haben viel Mühe darauf verwandt, geeignete Trennungsmethoden auszuarbeiten, aber erst E. FISCHERS Estermethode (S. 177) kann als eine wenigstens annähernde Lösung der Aufgabe angesehen werden. Jedoch findet man auch nach dieser Methode in den meisten Fällen nur etwa 60 Proz. der Spaltungsprodukte wieder.

In den Fällen, in welchen sich die einzelnen Hydrolyseprodukte nicht isolieren lassen, gibt eine Bestimmung der relativen Mengen von „Amidstickstoff", „Monoaminostickstoff" und „Diaminostickstoff" im Eiweißmolekül Anhaltspunkte in bezug auf den allgemeinen Bau. Der Amidstickstoff, welcher durch Einwirkung von Säuren leicht abgespalten wird, stammt aus den Amiden Asparagin und Glutamin. Der Monoaminostickstoff rührt von den NH-Gruppen des Eiweißes her, der Diaminostickstoff entsteht aus Hexonbasen. Nach der Methode von HAUSMANN werden diese drei Stickstoffmengen verschiedener Herkunft auf folgende Weise bestimmt. Zunächst wird die totale N-Menge nach KJELDAHLs Methode (Z. anal. Ch. 22) ermittelt. Über die Ausführung der Methode siehe SÖRENSEN und PEDERSEN, H. 39. In einer besonderen Probe wird der Amidstickstoff mit verdünnter Salzsäure abgespalten, und das dabei gewonnene Ammoniak wird nach Übersättigung mit MgO abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand kann der basische oder Diaminostickstoff (jedoch nicht immer vollständig) mit Phosphorwolframsäure gefällt werden. Das Filtrat der Phosphorwolframsäurefällungen enthält die Monoaminosäuren, deren Stickstoffgehalt nach KJELDAHL bestimmt wird.

Die Extraktion der Proteïnstoffe geschieht oft mit verdünntem Alkali oder, um Zersetzungen zu vermeiden, nach OSBORNE am besten mit 10proz. Kochsalzlösung. Zu praktischen Bestimmungen wird meist STUTZERS Verfahren benutzt: Das zerkleinerte, mit Wasser kochende Material wird mit aufgeschlämmtem $Cu(OH)_2$ gefällt, worauf der Stickstoffgehalt des Niederschlages ermittelt wird. Aus diesem Stickstoffgehalt, multipliziert mit einem bestimmten Faktor, wird die Eiweißmenge berechnet; exakte Resultate kann somit die Methode nicht geben, schon weil nicht alle Eiweißkörper gleich viel Stickstoff enthalten.

Auch durch Kochen mit Bleihydroxyd hat man versucht, Eiweiße quantitativ zu fällen.

Wenn es gilt, das Fortschreiten der Eiweißhydrolyse quantitativ zu verfolgen, ohne die einzelnen Komponenten abzuscheiden, so leistet die Formol-Titrationsmethode von SÖRENSEN (Biochem. Zeitschr. 7) sehr gute Dienste.

Die Kristallisation von Eiweißstoffen wird in gewissen Fällen durch die gewöhnlichen Methoden erreicht (Edestin und andere Reserveproteïne, OSBORNE). Andere, wie z. B. Albumine, können aus halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung nach der Methode von HOFMEISTER-HOPKINS gefällt werden. Bei Eieralbumin führt folgendes Verfahren zum Ziel. Das gereinigte, durch ein Tuch filtrierte Eiweiß wird mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Nach 24 Stunden wird die Globulinfällung abfiltriert, dann konz. Ammoniumsulfatlösung bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Letztere wird mit tropfenweise zugesetztem reinem Wasser aufgehoben und schließlich wird mit an Ammoniumsulfat gesättigter Essigsäure oder Schwefelsäure vorsichtig gefällt. Der zunächst amorphe Niederschlag wird mit der Zeit kristallinisch und besteht aus dem Sulfat des nativen Eiweiß-

körpers. Dasselbe kann in wenig Wasser gelöst und durch Wiederholen der obigen Prozedur umkristallisiert und dadurch gereinigt werden. Anhaftende Salze entfernt man durch Dialyse.

Literatur: O. COHNHEIM, Chemie der Eiweißkörper, Braunschweig 1904. Siehe auch O. HAMMARSTENs ausgezeichnetes Werk: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 6. Aufl., Wiesbaden 1906.

Kap. XXIII.
Die Farbstoffe der Chromatophoren und des Zellsaftes.

Von den Farbstoffen, welche hier in Betracht kommen, ist das Caroten bereits früher behandelt worden (Kap. XVI). Die größte Bedeutung unter den übrigen kommt dem Chlorophyll zu, welches in Gemeinschaft mit Xanthophyll in allen assimilationsfähigen Chromatophoren vorkommt, sowohl in den grünen wie in den anders gefärbten.

Eine in chemischer Hinsicht noch weniger bekannte, aber jedenfalls von Chlorophyll sehr abweichende Pigmentgruppe bilden die Anthocyane nebst einigen ebenfalls wasserlöslichen Algenfarbstoffen. Obwohl wenigstens die Anthocyane sicher stickstofffrei sind, werden sie zweckmäßig in diesem Zusammenhange besprochen.

Chlorophyll.

Das Chlorophyll ist ein kollektiver Begriff; man versteht darunter die Gesamtmenge aller grünen Pigmente, welche die Kohlensäureassimilation der autotrophen Pflanzen ermöglichen. Was die chemische Natur des bis in die letzte Zeit wenig bekannten nativen Blattgrüns betrifft, so war man schon früher der Meinung, daß es ein mehr oder weniger kompliziertes Gemisch von Farbstoffen darstelle, abgesehen von den am anderen Ort (s. unten) erwähnten gelben Begleitpigmenten. In bezug auf sowohl die Anzahl wie die Art der Einzelchlorophylle gingen die Ansichten jedoch sehr auseinander. Während SORBY (1867 und 1873), MARCHLEWSKI und SCHUNCK, TSWETT, sowie besonders N. A. MONTEVERDE (Acta Horti Petropolit. 13) aus spektroskopischen Beobachtungen auf die Existenz zweier Urchlorophylle schlossen, glaubte A. ÉTARD (La biochimie et les chlorophylles, Paris 1906) aus verschiedenen Pflanzenarten eine Menge verhältnismäßig wenig denaturierter Chlorophylle isoliert zu haben, welche Reihen von sehr ungleichartig zusammengesetzten fettähnlichen bis kohlehydratartigen Körpern bildeten. Solange nur chemisch recht undefinierte und nicht konstante Chlorophyllpräparate zur Untersuchung gelangten, deren leichte Zersetzlichkeit an und für sich eine Aufklärung erschwert, fehlte es aber an der sicheren Grundlage für eine Beurteilung der Konstitution sowohl des Farbstoffs selbst wie seiner nächsten Spaltprodukte. Eine Übersicht der älteren, sehr umfangreichen Literatur über die Chemie des Chlorophylls liefert deshalb

nur wenige exakte Resultate, mit Ausnahme der wichtigen Erkenntnis einiger einfachen Endprodukte des Abbaus, welche nahe Verwandtschaft mit den entsprechenden Abbauprodukten des Blutfarbstoffs aufweisen (s. unten).

Den Beginn einer neuen, glänzenden Epoche in der Chlorophyllforschung bedeuten die ausgedehnten und exakten Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Schülern (Ann. **350**, **354**, **355**, **358**). Dieselben haben bereits zur Isolierung eines natürlichen Chlorophylls in reinem, kristallisiertem Zustande geführt (Ann. **358**, 267 [1908]). Durch den Vergleich von kristallisiertem Chlorophyll mit dem Gesamtblattgrün konnte nun endgültig festgestellt werden, daß in den grünen Zellen wenigstens zwei Chlorophyllarten gleichzeitig anwesend sind. Daß spezifische Unterschiede zwischen den Einzelchlorophyllen verschiedener Pflanzen außerdem bestehen, ist ebenfalls als nachgewiesen anzusehen, obwohl diese Unterschiede bei weitem nicht die von Etard behaupteten erreichen. Vielmehr dürfte es sich nur um kleinere Variationen in der Herausbildung eines gemeinsamen großen Grundkerns handeln. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, daß alles Blattgrün in lebenden Pflanzen ein konstantes Spektrum besitzt.

Auf Grund des Gesagten erscheint es zweckmäßig, die Eigenschaften des natürlichen Chlorophylls, welche eine Mischung darstellt, und diejenigen des kristallisierten Farbstoffs für sich zu besprechen.

Optische Eigenschaften. Das native Pigmentgemisch in grünen Pflanzen ebenso wie alkoholische Auszüge derselben zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum von fünf dem Chlorophyll selbst angehörenden Banden, deren Lage in dem Spektrum lebender Pflanzenteile im Vergleich mit frisch bereiteten Alkoholextrakten etwas gegen Ultrarot zu verschoben ist, wie folgende Tabelle zeigt:

	Lebende Blätter	Alkohollösung	(Kraus)
I.	λ 700—650	670—635	kräftig und breit, zwischen *B* und *C*
II.	λ 630—618	622—597	schwächer, zwischen *C* und *D*
III.	λ 600—578	587—565	schwach, nach beiden Seiten abnehmend
IV.	λ sehr schwach	544—530	undeutlich, im Grün.

Bei weitem am kräftigsten ist die Absorption im roten Hauptbande (I). Das fünfte Band liegt im Blau unmittelbar hinter *G*, während die starke Absorption, welche sich über die ganze blaue Hälfte des Spektrums (von *F* bis *H*) erstreckt, von Caroten herrührt; in quantitativer Hinsicht übertrifft die letztere sogar die Chlorophyllabsorption.

Nach anderen Forschern (besonders Engelmann) sollte das Chlorophyllspektrum ein zweites Absorptionsmaximum zwischen *F* und *G* besitzen, und Engelmann will auch ein damit zusammenhängendes Assimilationsmaximum in *F* mittels der Bakterienmethode nachgewiesen haben. Dieses früher umstrittene Ergebnis wird durch Willstätters neueste Arbeiten bestätigt, da die Absorptionskurve von kristallisiertem Chlorophyll in der Tat zweigipfelig ist. Das zuerst von Monteverde gemessene Absorptionsspektrum dieses chemischen

Individuums, geltend für Alkohollösungen von mittlerer Konzentration, wird durch folgende Zahlen charakterisiert:

	Willstätter	Monteverde	
I.	λ 688—638	680—635	erstes Maximum, zwischen *B* und *C*
II.	λ 622—605	620—604	
III.	λ 589—575	588—565	
IV.	λ 542—531		
V.	λ 484—	490—	zweites Maximum, zwischen *F* und *G*.

Absorptionsspektrum von kristallisiertem Chlorophyll (0,1 g in 5 Litern Alkohol) nach Willstätter und Benz.

Die infraroten Strahlen werden nicht absorbiert, wodurch 80 Proz. von der Energie der Sonnenstrahlung das Chlorophyll unverändert passieren. Chlorophylllösungen zeigen blutrote Fluorescenz (λ 620—680); auch das Blattgrün in der lebenden Zelle zeigt die gleiche Erscheinung.

Wie bekannt, wird das Chlorophyll in starkem Sonnenlicht unter Bleichung rasch zerstört, und besonders üben die roten Strahlen, welche am stärksten absorbiert werden, in dieser Hinsicht die kräftigste Wirkung aus. Dessenungeachtet erweisen sich die blauen und grünen Lichtstrahlen für das Blattgrün der lebenden Zellen am schädlichsten; wahrscheinlich beruht dies darauf, daß ein Ersatz des zerstörten Farbstoffs durch diese Strahlen wenig oder gar nicht erfolgt, während die stärkere Zersetzung im Rot durch eine ausgiebige Neubildung aufgewogen wird.

Die Zersetzung des Chlorophylls im Licht, sowohl diejenige in der lebenden Pflanze wie auch in alkoholischer Lösung, ist eine Oxydations-

erscheinung und wird durch Gegenwart von Sauerstoff begünstigt. Andererseits ist auch die photochemische Bildung von Chlorophyll an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden. Zweifelsohne hat man es hier mit der Oxydation einer oder mehrerer in den Chloroplasten präformierten Leukoverbindungen zu tun. Nicht grüne Chlorophyllkörner färben sich, wie bereits SACHS festgestellt hat, mit konz. Schwefelsäure momentan grün, diese Reaktion beruht indessen möglicherweise auf der Gegenwart von Caroten (s. S. 137).

Zusammensetzung und Konstitution. Den chemischen Bau des Blattgrüns hat man in zahlreichen Arbeiten durch ein genaueres Studium der Abbauprodukte zu erforschen gesucht, da bezüglich der Natur und Möglichkeit zur Isolierung des nativen Farbstoffs selbst große Unsicherheit herrschte. Da indessen keine der früheren Arbeiten, welche die Charakterisierung und Reindarstellung der Abbauprodukte bezweckt, die Präzision der WILLSTÄTTERschen Untersuchungen erreichen, sollen diese hier zuerst zusammengestellt werden und die früher erhaltenen Derivate dann mit den WILLSTÄTTERschen verglichen werden. Es wird ferner notwendig, das amorphe Rohchlorophyll zuerst zu besprechen, ehe zum kristallisierten Chlorophyll übergegangen wird.

Das Gesamt- oder Rohchlorophyll, welches unter den unten angegebenen Vorsichtsmaßregeln (S. 198) isoliert und entweder nach KRAUS' Entmischungsmethode oder nach der Kolloidmethode (s. unten) gereinigt worden ist, enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff stets Stickstoff und Magnesium, aber weder Calcium noch Eisen, obwohl das Eisen bekanntlich für die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze unentbehrlich ist. In denselben Präparaten fand WILLSTÄTTER keinen Phosphor oder nur Spuren davon (0,0108 bis 0,075 Proz.), und ebensowenig Glycerin; damit ist die Chlorolecithinhypothese von HOPPE-SEYLER (H. 5, 77) endgültig widerlegt.

Am bemerkenswertesten ist ein ziemlich konstanter Gehalt an Magnesium, das allem Blattgrün eigen ist und etwa 1,7 Proz. des Rohchlorophylls ausmacht. Das Magnesium kommt komplex gebunden im organischen Molekül und nicht als Ion vor. Sogar durch schwache (organische) Säuren wird es sehr leicht abgespalten, dagegen zeigt die Mg-Bindung eine auffallende Festigkeit gegenüber der Einwirkung von Alkalien, mit welchen Chlorophyll stark erhitzt werden kann, ohne das Magnesium abzuspalten. HOPPE-SEYLER hatte früher Mg im Chlorophyll gefunden, betrachtete es aber als eine Verunreinigung, während WILLSTÄTTER dem Metall sogar eine höchst wichtige Rolle bei der pflanzlichen Photosynthese zuteilt. Die Kohlensäureassimilation könnte nach einer von ihm geäußerten Idee eine Mg-Synthese etwa derselben Art wie GRIGNARDS Reaktion sein (s. C. r. 130). Im Gegensatz hierzu werden die tierischen Oxydationsvorgänge durch das im Blutfarbstoff komplex gebundene Eisen vermittelt.

Natürliches Chlorophyll ist indifferent und hat Estercharakter. Je nachdem sein hydrolytischer Abbau durch Säuren oder durch Alkalien

bewirkt wird, entstehen verschiedene Derivate. Die mit Alkalien erhaltenen sind Mg-haltig und werden allgemein „Phylline“ genannt, jene sind Mg-frei und werden als „Phytine“ bezeichnet.

Abbau durch Säuren. Der erste Effekt bei der vorsichtigen Behandlung mit Säuren ist eine quantitative Elimination des Magnesiums. Man kann die Reaktion so leiten, daß im übrigen das Farbstoffmolekül intakt bleibt; hierzu verwendet WILLSTÄTTER eine kalte alkoholische Oxalsäurelösung, womit die alkoholische Chlorophylllösung geschüttelt wird. Es scheiden sich dunkelbraune Flocken eines im trockenen Zustande schwarzen, indifferenten Wachses aus, welches noch kein Individuum darstellt, sondern den Mg-freien Rückstand des Rohchlorophylls. Es wird als Phäophytin bezeichnet, ist leicht zu reinigen und besitzt eine von Art zu Art etwas schwankende Zusammensetzung, z. B. variiert das Atomverhältnis von $C_{50}H_{70}O_5N_4$ bis $C_{56}H_{76}O_6N_4$. Das Phäophytin zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, Schwermetalle wie Zn, Cu, Fe in komplexer Bindung aufzunehmen und dadurch wieder in tiefgrüne, chlorophyllähnliche Stoffe mit ausgeprägter Fluorescenz überzugehen. Wie Chlorophyll ist das Phäophytin ein Estergemenge, aus welchem Alkalien bei der Verseifung (am besten mit methylalkoholischem Kali im Wasserbade) einen Alkohol freimachen, das

Phytol, $C_{20}H_{40}O$. Farbloses Öl, Kp. 145° unter 0,03 mm Druck. Das Phytol ist aliphatisch, ungesättigt und stimmt in vielen Hinsichten mit Allylalkohol überein, es hat eine verzweigte Kohlenstoffkette. Das Natriumsalz ist ölig und löst sich leicht in Äther und Petroläther. Verschiedene Phäophytinpräparate geben annähernd die gleiche Ausbeute an Phytol, etwa 30 Proz. Kleineren Schwankungen begegnet man in verschiedenen Ernten derselben Pflanzenart, sie werden nicht durch Umfällung des Phäophytins (mit Alkohol aus der Chloroformlösung) aufgehoben.

Die bei der Verseifung entstehenden sauren Reste bestehen aus einer großen Menge von Körpern, welche Phytochlorine und Phytorhodine genannt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, kristallisieren gut und besitzen amphotere Eigenschaften. Mit Acetaten der Schwermetalle geben Phytochlorine und Phytorhodine zwei Serien von recht beständigen komplexen Metallverbindungen.

Aus ihren Lösungen in Alkalien gehen die Phytochlorine und Phytorhodine quantitativ in Äther über und können später auf Grund der scharf markierten Abstufungen ihrer basischen Eigenschaften durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure von verschiedenen (steigenden) Konzentrationen in reinem Zustande herausfraktioniert werden. Während der Alkohol im Blattgrün stets Phytol ist, zeigt das aus verschiedenen Pflanzenarten erhaltene Phytochlorin- und Phytorhodingemisch auffallende Differenzen und ermöglicht also bei genauer Arbeit eine Erkennung der Chlorophylle verschiedener Herkunft.

Phytochlorine sind in neutraler Lösung olivgrün, in saurer Lösung blaugrün. Aus Brennesseln wurden vier miteinander genetisch ver-

knüpfte Phytochlorine der Zusammensetzung $C_{28}H_{33}O_5N_3$, $C_{28}H_{33}O_6N_3$ und $C_{28}H_{35}O_6N_3$ isoliert, aus Gras ein anderes der Zusammensetzung $C_{30}H_{32}O_4N_4$, aus Grünalgen ein Phytochlorin $C_{31}H_{32}O_4N_4$.

Phytorhodine sind in saurer Lösung wie die vorigen grünlich, in neutraler, z. B. ätherischer, aber schön rot und fluorescieren prächtig. Sie bilden sich zusammen mit den Phytochlorinen bei der Verseifung von Phäophytin, können aber auch durch Zerlegung von Chlorophyllinen mit alkoholischer Salzsäure gewonnen werden, also nach der umgekehrten doppelten Spaltungsmethode. Aus Brennesseln wurden besonders zwei Phytorhodine, $C_{28}H_{35}O_6N_3$ und $C_{28}H_{33}O_4N_3$, gewonnen: aus Gras eine Verbindung $C_{30}H_{32}O_6N_4$.

Abbau durch Alkalien. Wird Chlorophyll mit Alkalien in der Kälte verseift, resultieren die dunkelgrünen Alkalisalze von schwach sauren Chlorophyllinen, welche das Magnesium in komplexer Form noch enthalten. Diese Salze fluorescieren nicht. Die Chlorophylline gehen nach dem Ansäuern in den Äther und können gereinigt werden durch Ausschütteln zunächst mit einer (alkalischen) Na_2HPO_4-Lösung, dann wieder mit Äther nach Zusatz von überschüssigem (saurem) NaH_2PO_4. Sie sind amorph, beim Erwärmen derselben mit alkoholischem Kali tritt starke Fluorescenz ein, bei 140° bildet sich ein schön blaues, kristallisierendes Glaucophyllin mit intensiv roter Fluorescenz und bei 200° resultiert das

Rhodophyllin, ein tiefroter Körper, der in Prismen mit dunkelblauen Reflexen kristallisiert. Die in Blau spielende Lösung zeigt blutrote Fluorescenz. Wurde mit identischen Eigenschaften und der Zusammensetzung $C_{33}H_{34}O_4N_4Mg$ aus Chlorophyllen von sämtlichen grünen Pflanzenklassen isoliert. Der Körper zeigt interessante Beziehungen zu dem Hämin aus Blut, das nach ZALESKI der Formel $C_{34}H_{34}O_4N_4(\overset{II}{Fe}Cl)$ entspricht, aber wohl auch $C_{33}H_{34}O_4N_4FeCl$ sein könnte und wahrscheinlich dasselbe Kohlenstoffgerüst wie Rhodophyllin besitzt. Säuren, z. B. Eisessig, spalten leicht das Mg aus Rhodophyllin ab und führen es somit in

Alloporphyrin, $C_{33}H_{36}O_4N_4$ über, indem Mg durch 2 H ersetzt wird. Von dem ähnlich zusammengesetzten Mesoporphyrin aus Hämin unterscheidet sich dieser Körper in bezug auf Löslichkeit, Spektrum u. a.

Kristallisiertes Chlorophyll beobachtete, zwar ohne es richtig zu erkennen, zum erstenmal J. BORODIN (Bot. Z. 40) in mit Alkohol eingetrockneten Pflanzenpräparaten. N. A. MONTEVERDE gelang es später, dieselbe, von ihm aus spektroskopischen Gründen (vgl. S. 192) als Chlorophyll ausgesprochene Verbindung aus grünen Pflanzenextrakten kristallisiert zu erhalten (Act. Horti Petrop. 13). Eine chemische Charakteristik derselben verdanken wir in jüngster Zeit WILLSTÄTTER und BENZ, welche kristallisiertes Chlorophyll nach der S. 199 angegebenen Methode

rein darstellten. Es ist indifferent oder äußerst schwach alkalisch, hat die Zusammensetzung $C_{38}H_{42}O_7N_8Mg$ (8,13 Proz. N, 3,53 Proz. Mg) und scheidet sich in hexagonalen Blättern aus, welche durch Hemiëdrie leicht zu Dreiecken übergehen. Im festen Zustande blauschwarz; die rein grünen Lösungen fluorescieren stark in Rot. Verkohlt ohne zu schmelzen, hinterläßt beim Glühen reines MgO. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Methylal, das zum Umkristallisieren gut geeignet ist, weniger leicht in Äther und fast unlöslich in Petroläther.

Das kristallisierende Chlorophyll kommt bei verschiedenen Pflanzen in verhältnismäßig sehr wechselnden Mengen vor, wie schon die mikrochemische Kristallisationsprobe lehrt. MONTEVERDE fand es sehr reichlich vertreten z. B. in einigen Leguminosen und Rosaceen, sowie in *Galeopsis*, welche Gattung WILLSTÄTTER für die Isolierung des Farbstoffs besonders geeignet fand. 1 kg trockenes Mesophyll von *Galeopsis tetrahit* liefert bis zu 2,4 g kristallisiertes Chlorophyll. Andere Pflanzen, und zwar die Mehrzahl, enthalten neben viel amorphem, in Petroläther löslichem Chlorophyll wenig oder kein kristallisiertes.

Durch seine Unlöslichkeit in Petroläther kann kristallisierendes Chlorophyll von dem amorphen getrennt werden. Ein anderer und wesentlicher Unterschied kommt bei der Verseifung zum Vorschein, indem kristallisiertes Chlorophyll kein Phytol enthält. Es ist hieraus zu schließen, daß gewöhnliches, amorphes (phytolhaltiges) Chlorophyll nicht durch partielle Zersetzung des kristallisierten erhalten werden kann, sondern in der Pflanze vorgebildet sein muß; die kristallisierte Verbindung stellt nur einen meist geringeren Teil des gesamten Rohchlorophylls dar.

Kristallisiertes Chlorophyll wird in normaler Weise mit Kali zu Chlorophyllinen und Rhodophyllin abgebaut. Das erste Produkt der sauren Hydrolyse ist im Gegensatz zu Phäophytin kristallisierbar und wird **Phäophorbin** benannt, gleichzeitig erhält man bei der Oxalsäurebehandlung reines Magnesiumoxalat. Das Phäophorbin wird zu Phytochlorinen und Phytorhodinen verseift.

Unter den früher studierten Chlorophyllabkömmlingen sind folgende zu erwähnen:

Phylloxanthin wird ein in konzentrierter Salzsäure unlösliches, indifferentes Produkt genannt, welches nach SCHUNCKS Methode durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in der Hitze aus Chlorophyll entsteht. Es ist von Phäophytin (s. oben) verschieden und gibt keine komplexe Zn-Verbindung.

Phyllocyanin bildet sich zugleich mit dem vorigen; es bleibt in der salzsauren, blaugrünen Lösung und ist amphoter. Durch Wasser wird es in blauen Flocken ausgefällt. Es gibt ein charakteristisches Kupfersalz, $C_{68}H_{71}O_{17}N_5Cu$ (SCHUNCK und MARCHLEWSKI, Ann. 278, 284). Bei gesteigerter Säurewirkung geht es in

Phyllotaonin, $C_{40}H_{40}O_6N_6$, F. 184°, über, dessen Äthylester stahlblaue Nadeln bildet vom F. 200°.

Phylloporphyrin, $C_{16}H_{18}ON_2$, bildet sich beim Erhitzen der vorigen Säureabbauprodukte mit Alkali auf 190°. Schön rote Nadeln. Zeigt große Ähnlichkeit mit Hämatoporphyrin, einem Derivat des Blutfarbstoffs, und beide liefern dasselbe Hämopyrrol (Methylpropylpyrrol, S. 164). NENCKI stellte für diese Stoffe folgende provisorische Formeln auf:

```
      CH2         CH2                  CH2         CH3
     /  \        /  \                 /  \        /  \
HC---C   CH-----HC   C---CH      HC---C   COH-HOC   C---CH
||   ||  |      |    ||  ||      ||   ||  |      |   ||  ||
HC   C   CH--O--HC   C   CH      HC   C   CH--O--HC  C   CH
  \ / \ /          \ / \ /         \ / \ /          \ / \ /
  NH  CH2          CH2  NH         NH  CH2          CH2  NH
     Phylloporphyrin                  Hämatoporphyrin
```

nach welchen das Hämatoporphyrin als ein Dioxyphylloporphyrin anzusehen ist. Beide sind Abkömmlinge des Indols.

Das Chlorophyllan von HOPPE-SEYLER ist ebenfalls ein Produkt des hydrolytischen Abbaus von Chlorophyll mittels Säuren und wird in folgender Weise dargestellt:

Man extrahiert frisches Gras zunächst mit kaltem Äther und hierauf mit kochendem absoluten Alkohol, der letztere Auszug wird bis zur beginnenden Ausscheidung von Caroten konzentriert und das auskristallisierte Caroten abgesaugt. Das Filtrat fällt man mit Wasser und nimmt den hierbei entstehenden Niederschlag in Äther auf. Beim Verdunsten des Äthers im Dunkeln bilden sich Chlorophyllankristalle mit braunen Reflexen; in durchgehendem Licht sind sie tiefgrün.

Das Chlorophyllan kommt dem Phäophytin nahe, ohne damit identisch zu sein (vgl. die Eigenschaften); es verdankt seine Bildung der Einwirkung von Pflanzensäuren auf Chlorophyll während der Extraktion.

Alkachlorophylle nannte man früher die bei der alkalischen Verseifung von Chlorophyll erhaltenen Körper. Sie decken sich wohl größtenteils mit den Chlorophyllinen WILLSTÄTTERS. Weitere Spaltprodukte mit Alkali sind Phyllorubin, dessen neutrale Lösungen rot sind, und schließlich dasselbe Phylloporphyrin, welches bei der Säurespaltung erhalten worden ist.

Extraktions- und Reinigungsmethoden (nach WILLSTÄTTER). Um eine Zersetzung des Chlorophylls durch Pflanzensäuren zu vermeiden, extrahiert man nicht frische, sondern im Dunkeln, bei niedrigerer Temperatur getrocknete Blätter. Das fein zerriebene Mesophyll wird mit 2 Tln. kaltem Methylalkohol (bzw. Äthylalkohol oder Aceton) in der Kälte zwei Stunden durchgeschüttelt. Der Auszug kann nun nach zwei Methoden weiter gereinigt und namentlich von den gelben Begleitfarbstoffen befreit werden:

1. KRAUS und SORBYS Entmischungsverfahren. Der methylalkoholische Auszug wird mit dem gleichen Volumen Petroläther vom Kp. 30 bis 50° vermischt und mit 0,2 Tln. Wasser ausgeschüttelt; die wässerig-holzgeistige Schicht ist von Xanthophyll gelb gefärbt und wird abgelassen. Di-

dunkelgrüne, petrolätherische Lösung wird noch dreimal mit etwa 80proz. Holzgeist durchgeschüttelt, um gelbe Farbstoffe möglichst zu entfernen Was das Caroten betrifft, gelingt dieses jedoch auch bei häufigem Wiederholen der Auswaschungen nicht vollständig. KRAUS verwendete ursprünglich Benzol, SORBY Schwefelkohlenstoff an Stelle des Petroläthers.

2. WILLSTÄTTERS Kolloidmethode. Werden alkoholische oder Acetonlösungen von Chlorophyll mit viel Wasser versetzt, bleibt der Farbstoff in kolloider Form gelöst und geht beim Ausschütteln mit Äther nicht in diesen über, während dies mit einem Teil der Verunreinigungen und der Begleitfarbstoffe (Caroten) der Fall ist. Durch Aussalzen führt man später das Chlorophyll in Äther über; die Reinigung ist jedoch weniger vollständig als nach der Entmischungsmethode.

Die Trennungsmethode von ÉTARD beruht auf einer kombinierten Anwendung mehrerer neutraler Lösungsmittel. Das vorsichtig getrocknete Material wird bei gewöhnlicher Temperatur mit viel CS_2 erschöpft und dann weiter mit 95proz. Alkohol ausgelaugt.

a) Der Schwefelkohlenstoffextrakt wird nach dem Eindampfen mit Alkohol verrieben; dabei bleiben Fette, Phytosterine u. a. zurück. Die grüne Alkohollösung fraktioniert man weiter durch Fällung mit Äther und die hierbei entstehende, ätherlösliche Fraktion wird nach Abdampfen des Lösungsmittels mit viel Pentan gefällt. Was noch gelöst bleibt wird mit 1proz. Kalilauge aufgenommen.

b) Der Alkoholextrakt wird nach starkem Konzentrieren bei niedriger Temperatur mit Äther versetzt, wobei ein geringer Niederschlag erhalten wird. Die Hauptmenge der Pigmente bleibt in Lösung; dieselben stellen also in Schwefelkohlenstoff unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche Körper dar. Man fraktioniert weiter mit Pentan. — Indessen ist die chemische Individualität und Reinheit aller dieser Fraktionen keineswegs sichergestellt, sogar wenig wahrscheinlich. Die von ÉTARD abgeleiteten Formeln der verschiedenen Fraktionen von z. B. Loliophyll aus *Lolium perenne* zeigen große Differenzen in ihrer Zusammensetzung an.

Kristallisiertes Chlorophyll läßt sich aus dem Blattmehl von *Galeopsis* in folgender Weise gewinnen (WILLSTÄTTER). Man schüttelt dieses mit 2 Tln. 96proz. Alkohol aus, nach Zusatz von Schlemmkreide zum Abstumpfen der Pflanzensäuren. Das extrahierte Chlorophyll wird in Äther übergeführt, indem man die Mischung des Alkoholauszuges mit dem gleichen Volumen Äther und 3 Volumen Wasser samt etwas Kochsalz durchschüttelt. Die alkoholätherische Lösung wird durch Schütteln mit Talk von schleimigen Beimengungen befreit, dann mit Wasser vollständig gewaschen und konzentriert, worauf man kristallisieren läßt. Das ausgeschiedene Chlorophyll wird durch gründliches Waschen mit Äther von gelben Pigmenten und von amorphem Chlorophyll befreit. Durch Wiederauflösung in viel Äther (1 g Chlorophyll in 300 ccm) und Einengen zur Kristallisation wird das Präparat, wenn nötig, völlig gereinigt. Bei der Entmischung des alkoholischen Auszuges mit Petroläther und Wasser fällt zwar kristallisiertes Chlorophyll direkt aus, während das amorphe Pigment in der Petrolätherschicht bleibt; das Produkt ist aber viel unreiner.

Die quantitativen Bestimmungsmethoden sind noch unvollständig ausgearbeitet. Nach HANSEN wurden Alkohol-Ätherextrakte verseift und der von der verseiften Lösung hinterlassene Rückstand gewogen; ein Verfahren, das viel zu hohe Werte liefern dürfte. TSCHIRCH führt in Phyllocyaninzinkacetat über (mit 11,07 Proz. Zn) und wägt dieses. Er schätzte nach dieser Methode den Chlorophyllgehalt auf 0,8 g pro m^2. Vielleicht werden

sich brauchbare Methoden auf die Bestimmung der aus dem Phäophytin erhaltenen Phytolmengen noch gründen lassen.

Xanthophyll ist ein gelbes Pflanzenpigment, welches Chlorophyll in grünen Organen allgemein begleitet und zum Vorschein kommt, wenn das Chlorophyll zerstört wird, z. B. während der herbstlichen Verfärbung der Blätter unserer Laubbäume. Hierbei scheint sich das Xanthophyll zu vermehren, während Caroten für die Färbung der Blätter im Herbst weniger in Betracht kommen dürfte, als früher geglaubt wurde (Kohl). Xanthophyll ist ein Oxyd des Carotens von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_2$; es ist sehr ungesättigt und nimmt unter Entfärbung Sauerstoff aus der Luft auf, bis 36,5 Proz. bei gewöhnlicher Temperatur. Schöne, granatrote Tafeln mit stahlblauen Reflexen, im durchgehenden Licht gelb (während Carotenkristalle rot erscheinen). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (Willstätter und Mieg, Ann. 355).

Das Absorptionsspektrum von Xanthophyll zeigt folgende Banden:

	nach Monteverde	nach Willstätter
I.	λ 482—465	480—470
II.	λ 455—437	453—437

außerdem findet eine Absorption in Violett statt.

Für die Isolierung von Xanthophyll aus Blättern verseift man den chlorophyllhaltigen Alkoholauszug, extrahiert darauf das Unverseifte mit Alkohol, führt in viel Äther über und fällt die eingeengte Ätherlösung mit Petroläther. Dabei bleibt Caroten in der petrolätherischen Lösung, während Xanthophyll sich kristallinisch ausscheidet, zugleich mit Phytosterinen und höheren Alkoholen. Um diese zu entfernen, wird das Produkt mit Aceton gekocht, die noch heiße Lösung von den zuerst ausfallenden farblosen Stoffen abgegossen und dann mit dem doppelten Volumen Methylalkohol versetzt. Bei Zimmertemperatur scheidet sich langsam fast reines Xanthophyll aus, das aus Methylalkohol umkristallisiert werden kann.

Zufolge der Löslichkeit von Xanthophyll sowohl in Schwefelkohlenstoff wie in wässerigem Methylalkohol eignet sich Sorbys Entmischungsmethode (s. oben) nicht gut zur Ausschaltung des Farbstoffs aus Chlorophyllgemischen. Dagegen läßt sich Petroläther zur Entmischung verwenden, da Xanthophyll in diesem unlöslich ist. Umgekehrt geht Caroten ausschließlich in den Petroläther und nicht in die methylalkoholische Schicht.

Tschirch trennte Xanthophyll von Caroten durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Jod, welches nur Caroten ausfällt (?). Ein von demjenigen des Tschirchschen Produktes verschiedenes Absorptionsspektrum zeigte das Xanthophyll von Schunck (Proc. Roy. Soc. 1901/03). Über den Grad der Reinheit dieser Präparate läßt sich nichts bestimmtes sagen.

Gewisse, noch unbekannte grüne Früchtenfarbstoffe, z. B. derjenige von *Trichosanthes palmata*, sollen nichts mit Chlorophyll zu tun haben.

Etiolin oder **Leukophyll** nennt man das gelbe Pigmentgemisch in etiolierten Blättern. Ein wesentlicher Bestandteil desselben ist Caroten, wie aus dem Spektrum hervorgeht (Hansen). Auch Xanthophyll dürfte allgemein im Etiolin enthalten sein, und Willstätter betrachtet Pringsheims Etiolin als Xanthophyll.

Da direkte Beziehungen zwischen Caroten und Chlorophyll nicht bekannt sind, dürfte wohl das Leukophyll noch einen anderen Stoff, ein „Protochlorophyll", enthalten, welches etiolierten Pflanzenteilen die Fähigkeit verleiht, nach kurzem Beleuchten zu ergrünen. Diesem noch unbekannten Körper wäre der Name Etiolin zu reservieren. Man hat allen Grund, zu vermuten, daß es eine (oder mehrere) im Verhältnis zu Chlorophyll wasserstoffreichere Leukoverbindung darstellt.

Anthocyan.

Anthocyan (Erythrophyll) ist der Gruppenname für die besonders in belichteten Pflanzenteilen häufig vorkommenden roten bis blauen Farbstoffe, welche sich im Saft der Zellen gelöst finden. Durch starke Plasmolyse oder nach MOLISCH durch langsames Eindunsten des Zellsaftes, z. B. von *Pelargonium zonale*, ist es gelungen, das Pigment in Kristallen abzuscheiden, und viele Pflanzenteile (u. a. *Passiflora*-Beeren) enthalten Farbstoffkörner, welche sich chemisch wie Anthocyan verhalten. Es ist zweifellos, daß gegenwärtig unter dem Namen Anthocyan eine Anzahl verschiedener Verbindungen zusammengefaßt wird, welche in gewisse Untergruppen eingeteilt werden können. Unter diesen sind die zwei folgenden am besten bekannt.

1. Die Farbstoffe der Weinrotgruppe sind gegen Alkalien sehr empfindlich, und Spuren von diesen genügen, um ihre rote Farbe in Blau zu verwandeln. Die Fällungen mit basischem Bleiacetat sind blaugrau oder blaugrün, dagegen liefert Salzsäure rote Niederschläge. Hierher gehörige Farbstoffe trifft man in sehr vielen Pflanzen; sie bewirken die herbstliche Färbung der *Parthenocissus(Ampelopsis-)*-Blätter, finden sich ferner z. B. in der Rotbuche, im Rotkohl, im Preißelbeerensaft, in roten Traubenschalen. Am besten ist der Farbstoff der letzteren untersucht worden (s. unten).

2. Die Farbstoffe der Rübenrotgruppe behalten ihre rote Farbe auch in schwach alkalischer Lösung bei, werden dagegen mit Salzsäure dunkelviolett. Basisches Bleiacetat erzeugt rote Niederschläge. Als Beispiele seien die Farbstoffe der roten Rüben und anderen Chenopodiaceen, wie auch der Amarantaceen angeführt, ferner das Pigment der *Phytolacca*-Beeren.

Was die physikalischen Eigenschaften der Anthocyane betrifft, so verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß das Absorptionsspektrum ungefähr komplementär zu dem des Chlorophylls ist. Die gelbroten Strahlen, welche sowohl die Assimilation als andererseits die Zerstörung des Chlorophylls am kräftigsten beeinflussen (vgl. S. 193), gehen somit ungehindert durch das Anthocyan hindurch, woraus erhellt, daß dieser Farbstoff nicht, wie KERNER annahm, als Lichtschutz für das Chlorophyll fungieren kann. Wichtig ist dagegen, daß das Anthocyan eine gesteigerte Wärmeabsorption seitens der Pflanze vermittelt. Da das Anthocyan in erster Linie in Pflanzenteilen auftritt, welche niedriger Temperatur und starkem Licht ausgesetzt sind, z. B. in Keimpflanzen

und Alpengewächsen, so erteilt es diesen Pflanzen die Möglichkeit, sichtbare Sonnenstrahlen in Wärme umzusetzen.

Wie Caroten kann sich auch Anthocyan in vollständiger Dunkelheit bilden, indessen nimmt es seiner Menge nach bei Beleuchtung rasch zu. Andererseits steht das Vorkommen des Anthocyans bei weitem nicht immer in direkter Beziehung zur Intensität der Belichtung: Wir treffen bei einer und derselben Art sowohl rote als bleiche konstante Rassen (z. B. bei *Beta vulgaris*), welche sich unter gleichen äußeren Bedingungen entwickeln.

Der chemische Bau der Anthocyanpigmente ist noch wenig bekannt. Sie sind stickstofffrei und verhalten sich wie mehrwertige, schwache Säuren, deren Alkalisalze blau sind. Ihr Sauerstoffgehalt ist ziemlich hoch.

„Önocyanin" in roten Traubenschalen besteht nach GAUTIER (C. r. 86 u. 114) aus drei **Ampelochroïnsäuren** der Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O_{10}$, $C_{26}H_{24}O_{16}$ und $C_{17}H_{18}O_{10}$; es kann acetyliert werden. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Protocatechusäure und Brenzcatechin nebst phlobaphenartigen Stoffen. Man erblickt darin eine Stütze für die recht verbreitete Ansicht, daß die Anthocyane Gerbstoffcharakter besitzen; OVERTON betrachtet sie als Gerbstoffglucoside. In der Tat wird auch die Anthocyanbildung, wie dieser Forscher festgestellt hat, durch Zuckerzufuhr begünstigt. Vollkommen ausgeschlossen ist es indessen noch nicht, daß die Gerbstoffreaktionen, welche man mit anthocyanhaltigen Pflanzensäften erhält, auf der Gegenwart von wirklichen Gerbstoffen beruhen, und daß Anthocyan nur durch Adsorption von den Caffeïn- oder Antipyrinfällungen der Gerbstoffe mitgerissen wird.

Algenfarbstoffe.

Die Chromatophoren der Algen enthalten stets Chlorophyll und Caroten; dazu kommt bei den meisten nicht rein grünen Algengruppen ein spezifischer, der Beleuchtung angepaßter, und zwar dieser möglichst komplementärer Farbstoff, welcher die Algen charakteristisch färbt. Dieses Pigment nennt man bei den Schizophyceen Phycocyan, bei den braunen Algen Phycophäïn (Fucoxanthin), bei den Rotalgen Phycoerythrin. Das „Diatomin" der Kieselalgen ist dagegen nach KOHL eine Mischung von Caroten, Chlorophyll und Xanthophyll (s. oben), in welcher der erstgenannte Bestandteil überwiegt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Verhältnisse beim „Peridinin" und „Phycopyrrin" der Peridineen ähnlich liegen.

Die oben genannten Pigmente der blauen, braunen und roten Algen sind noch wenig erforscht. In reinem Wasser lösen sie sich leicht und können damit aus den Pflanzen, in denen sie vorkommen, extrahiert werden. In Alkohol und Äther sind sie unlöslich und stimmen somit in ihren Löslichkeitsverhältnissen mehr mit Anthocyan als mit Chlorophyll überein. MOLISCH hat die Behauptung ausgesprochen, daß Phycocyan und Phycoerythrin Eiweißkörper sind, weil er an Präparaten dieser Farbstoffe Eiweißreaktionen beobachtete und weil ihre Lösungen beim Erhitzen koagulierten. Es ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, daß diese Eigenschaften nicht dem Pigmentmolekül selbst, sondern irgend

einem in reinem Wasser löslichen Eiweißkörper zukommen, welcher beim Koagulieren und beim Aussalzen den Farbstoff durch Adsorption mitreißt. MOLISCH erhielt seine Phycocyan- und Phycoerythrinpräparate auch im kristallisierten Zustande (Bot. Ztg. 1894, 1895). Über chemische Beziehungen zum Chlorophyll liegen noch keine Anhaltspunkte vor; diesbezügliche Untersuchungen wären sehr erwünscht.

Phycocyan ist in dem als Chromatophor ausgebildeten peripherischen Teile des Protoplasmas in Schizophyceenzellen enthalten. Das Absorptionsmaximum liegt in der Mitte zwischen *C* und *D* ($\lambda = 620$).

Phycophäïn ist in dickeren Schichten nur für rote Strahlen gewisser Wellenlängen durchlässig ($\lambda = 680-620$). Vgl. TSWETT, Bot. Ber. 24.

Phycoerythrin ist nicht streng auf die Rhodophyceen begrenzt, sondern konnte ebenfalls in *Bryopsis*, *Taonia* und *Dictyota* nachgewiesen werden. Es fluoresciert in Orange und ist in durchgehendem Licht rosenrot. Die grünen und blauen Lichtstrahlen werden am kräftigsten absorbiert und rufen die stärkste Fluorescenz hervor. Nach SCHÜTT haben die Absorptionsbanden folgende Lage:

II. λ 620—590
III. λ 570—550
IVa. λ 540—520
IVb. λ 585—485

Mit Säuren entsteht ein blauer, amorpher Niederschlag.

Phycoporphyrin nennt LAGERHEIM ein rotviolettes Pigment in *Zygnema purpureum*, welches analog den Anthocyanen im Zellsaft gelöst ist. Von Alkalien wird es gelbrot, von Säuren blaugrün gefärbt (Bot. Zbl. 1895).

Bacteriopurpurin, der rote Farbstoff in den Purpurbakterien (*Bacterium photometricum*, *Chromatium* u. a.) ist nicht einheitlich; es enthält neben anderen Stoffen Caroten.

Kap. XXIV. Schwefelhaltige Pflanzenstoffe.

Wir haben Schwefel bereits als einen zwar in geringer Menge auftretenden, aber regelmäßigen Bestandteil des Eiweißes kennen gelernt und auch erwähnt, daß dieser Schwefel nach der Hydrolyse der Proteïne sich in einem der einfachen Spaltprodukte, dem Cystin (S. 173), wiederfindet.

Im übrigen trifft man schwefelhaltige Stoffe verhältnismäßig selten an; sie sind nur gewissen scharf riechenden und schmeckenden, natürlichen Pflanzengruppen eigentümlich. Unter diesen sind einerseits die Cruciferen und einige verwandte Familien: Capparidaceen, Resedaceen, Tropäolaceen, wahrscheinlich auch Geraniaceen, andererseits die Zwiebelgewächse in erster Linie anzuführen. In Cruciferen sind die Schwefelkomponenten stickstoffhaltig; sie sind Glucoside von Senfölen. Dagegen sind die scharf riechenden Zwiebelbestandteile stickstofffreie Sulfide. Über die Bildungsweise der flüchtigen Schwefelverbindungen in Pflanzen ist nichts bekannt; man kann vermuten, daß sie aus Abfallprodukten von Eiweißkörpern entstanden sind.

Senföle.

Die Senföle sind Isosulfocyansäureester von der Zusammensetzung SC:N.R, welche bei der Verseifung Amine liefern (S. 166). Umgekehrt können Senföle aus Aminen und Schwefelkohlenstoff (CS_2) dargestellt werden, und die Möglichkeit, daß die Pflanzen derartige Synthesen vollziehen, ist nicht ausgeschlossen; hat man doch sogar den Schwefelkohlenstoff selbst in einem javanischen Hutpilz, *Schizophyllum lobatum*, gefunden. Die Kenntnis der pflanzlichen Senföle verdankt man zum großen Teil GADAMER.

Die Senföle sind flüchtige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten, welche auf die Haut eine starke Reizwirkung ausüben. Aus den natürlichen Glucosiden werden sie durch gewisse Enzyme, die Myrosine, in Freiheit gesetzt, welche in bestimmten Zellen der Glucosid führenden Parenchymgewebe lokalisiert sind (s. Teil II, Kap. VII). Myrosine verschiedenen Ursprungs sollen im Stande sein, auch die Glucoside fremder Cruciferenarten zu spalten.

Allylsenföl, $C_3H_5N:CS$, bildet in Verbindung mit Glucose und Sulfat das Glucosid Kaliummyronat oder Sinigrin:

$$C_3H_5N:C<^{O.SO_3K}_{S.C_6H_{11}O_5},$$

welches in den Samen von *Brassica nigra* (1,3 Proz.) und anderen Arten, sowie im Meerrettig vorkommt. Kp. 151°. Allylsenföl wird durch Wasser gespalten und liefert Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Cyanallyl. Bei der Keimung nimmt die Menge der Sulfatglucoside ab, und zwar schneller im Dunkeln als im Licht, was darauf hindeutet, daß diese Glucoside an den Synthesen der Keimpflanze beteiligt sind und sich ohne Licht nicht neubilden.

Crotonylsenföl, $C_4H_7N:CS$, ist das nächst höhere Homologe und findet sich in den Samen von *Brassica napus*.

α-Methylpropylsenföl, $C_2H_5.CH(CH_3)N:CS$, sekundäres Butylsenföl, als Glucosid in *Cochlearia officinalis*.

Benzylsenföl, $C_6H_5.CH_2.N:CS$ (als Glucosid?), in *Lepidium sativum* und *Tropaeolum majus*.

Phenyläthylsenföl findet sich in *Nasturtium officinale* und in der Resedawurzel in Form des Glucosids Gluconasturtiin von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.N:C<^{OSO_3K}_{SC_6H_{11}O_5}$$

p-Oxybenzylsenföl, $HO.C_6H_4.CH_2.N:CS$, unterscheidet sich von den vorhergehenden durch seinen Sauerstoffgehalt und dürfte in Verbindung mit Glucose und Sinapinbisulfat (s. S. 167) das Glucosid Sinalbin im Samen des weißen Senfes *(Sinapis alba)* bilden.

Sulfide.

Die Lauchöle sind Sulfide der Typen $R_2:S$, $(RS)_2$ und $(RS)_2:S$. Man trifft sie in größter Menge in den *Allium*-Arten, jedoch fehlen sie

auch in Cruciferen nicht, und gerade hier tritt ihr genetischer Zusammenhang mit den Senfölen klar zutage. So führen z. B. junge Exemplare von *Alliaria* nur Allylsenföl (Sinigrin), während man in älteren außerdem Sulfide antrifft. *Thlaspi* enthält ebenfalls sowohl Senföl als Sulfide. Auch künstlich läßt sich die gegenseitige Verwandlung durchführen. Mit Rhodankalium liefern nämlich die Sulfide nach folgender Formel Senföle:

$$\underset{\text{Allylsulfid}}{(C_3H_5)_2S} + \underset{\text{Rhodankalium}}{2\,KCNS} \rightleftarrows \underset{\text{Allylsenföl}}{2\,C_3H_5N{:}CS} + K_2S$$

und umgekehrt erhält man aus Allylsenföl Allylsulfid. Man glaubt auch Rhodanwasserstoffsäure in Cruciferensamen nachgewiesen zu haben. — Flüchtige, die Schleimhäute stark reizende Öle.

Allylsulfid, $(C_3H_5)_2S$, macht 60 Proz. des Knoblauchöls (von *Allium sativum*) aus. Kp. 140°.

Allyldisulfid, $(C_3H_5S)_2$, und **Allyltrisulfid,** $(C_3H_5S)_2{:}S$, sind gleichfalls Bestandteile des Knoblauchöls.

Allylpropyldisulfid, $C_3H_5S.S.C_3H_7$, wurde zu 6 Proz. im Knoblauchöl gefunden. Es bildet den Hauptbestandteil im Öl von *Allium cepa*.

Vinylsulfid, $(CH_2{:}CH)_2S$, bildet mit Vinylpolysulfiden das Öl von *Allium ursinum*. Kp. 101°.

Zu quantitativen Bestimmungen kann man den zweiwertigen Schwefel der Schwefelglucoside mit alkalischer Permanganatlösung zu Schwefelsäure oxydieren, welche in üblicher Weise zur Wägung gebracht wird.

Anhang: **Organische Phosphorverbindungen.**

Der Phosphor ist in Pflanzen zum größten Teil organisch gebunden und bildet substituierte Phosphorsäuren. Unter diesen ist die Glycerinphosphorsäure schon früher (S. 36) als Bestandteil der Lecithine erwähnt worden. Andere Kombinationen liegen in den Nucleoproteïden und in den Leguminen vor, welche indessen bei fortgesetzter Hydrolyse ebenfalls Phosphorsäure liefern.

Schließlich sei noch ein anderes, neuerdings von Posternak (C. r. **137, 140**) gefundenes Phosphorsäurederivat erwähnt:

Phytin. Dasselbe wurde aus Blättern und Samen gewonnen und besteht aus den Mg-, Ca- und K-Salzen der Phytinsäure, welche von Posternak als Anhydroxymethylendiphosphorsäure angesehen wurde, $O\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2O\,.\,PO(OH)_2\\ CH_2O\,.\,PO(OH)_2\end{smallmatrix}$, aber eher Inosithexaphosphorsäure, $C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$, sein dürfte (Suzuki, Yoshimura und Takaishi, Bull. Coll. Agr. Tokyo 7), da die aus Reiskleie gewonnene Säure Inosit, aber kein Formaldehyd abspaltet. Sowohl diese Salze wie die Säure selbst sind in Wasser löslich. — Zähe Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischt. Ein damit vermutlich identischer Stoff aus den Samen von *Brassica nigra*, *Helianthus annuus* und *Lathyrus sativus* liefert beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls Inosit (Winterstein, Marco Soave).

Kap. XXV. Die pflanzlichen Aschenbestandteile.

Schon der Umstand, daß die Eiweißstoffe des Protoplasmas aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bestehen, zu welchen noch Phosphor in den Nucleoproteïden des Zellkerns tritt, beweist, daß diese sechs Grundstoffe für die Pflanzen von vitaler Bedeutung sein müssen. Die Erfahrung hat ferner gezeigt, daß drei Metalle, Kalium, Magnesium und Eisen, für die normale Entwickelung aller Pflanzen ebenso notwendig sind, und daß ein viertes, Calcium, nur von niedrigen Algen und Pilzen, nicht aber von den höheren Pflanzen entbehrt werden kann. Der Grund, weshalb gerade diese Metalle eine Lebensbedingung für alle Gewächse bilden, ist noch keineswegs aufgeklärt. Daß sich dabei viele und verschiedene Einflüsse geltend machen, ersieht man aus gewissen charakteristischen Ungleichheiten im Vorkommen.

Kalium und **Magnesium** häufen sich stark in Vegetationspunkten, in Samen und allgemein in entwickelungsfähigen jungen Pflanzenteilen an, welche sich zugleich durch Reichtum an Eiweißstoffen auszeichnen. Wenn Kalium in ungenügender Menge vorhanden ist, so findet man, daß das Metall ältere Organe verläßt, um den Meristemen zu folgen. Erfahrungsgemäß ist eine reichliche Produktion von Stärke oder Zucker mit Kaliumreichtum in den Pflanzen verbunden. Ähnlich ist das Magnesium verhältnismäßig reichlich in den jüngsten Teilen vertreten. Nun hat man wenigstens das Magnesium als normalen Bestandteil gewisser Eiweißkörper, wie der Samenproteïne, nachgewiesen. Hierzu kommt noch, daß Magnesium ein konstanter Bestandteil des Chlorophylls (s. S. 194) ist, dieses für alle Kohlensäure assimilierende Pflanzen so außerordentlich wichtigen Körpers. Es liegt nahe, auch dem Kalium eine spezifische Rolle bei den Eiweißsynthesen zuzuschreiben. Vielleicht gelingt es später, seine noch unklare Bedeutung für das eine oder andere der bis jetzt unvollständig bekannten Pflanzenproteïne zu erkennen.

Die viel besprochene Rolle des **Eisens** ist schwer festzustellen, da es sich stets nur um geringe Mengen oder Spuren handelt. Im Chlorophyll findet es sich nicht (S. 194), ist aber vielleicht ein für die Bildung dieses Farbstoffes aus seiner Leukoverbindung und für andere Oxydationsprozesse unentbehrlicher Sauerstoffüberträger. Es muß auch hervorgehoben werden, daß die Nucleïnsäuren Eisen aufzunehmen vermögen und zum Teil eisenhaltig sind (S. 188). Im übrigen muß auf die eingehende Studie von Molisch (Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen) verwiesen werden.

Von ganz anderer Art scheint die Bedeutung des **Calciums** zu sein. Zwar ist auch Calcium in den Samenproteïnen, jedoch in sehr geringer Menge vorhanden. Im allgemeinen aber findet man keine Parallelität zwischen Eiweißreichtum und Calciumgehalt, wie sie für

Kalium und Magnesium festgestellt ist. Im Gegenteil folgt jenes Metall meist den Abfallprodukten. Eine spezifische Aufgabe erfüllt Calcium dadurch, daß es mit zweiwertigen organischen Säuren, vor allem Oxalsäure, schwer oder unlösliche Salze bildet. Daß das Calcium an der Zellwandbildung einen hervorragenden Anteil hat, mag wohl zum Teil darauf beruhen, daß es als Aktivator für das pectinsäurebildende Enzym, die Pectase, fungiert.

Von diesen zehn, allen höheren Pflanzen unentbehrlichen Grundstoffen findet man die Metalle nebst Schwefel (als Sulfat) und Phosphor (als Phosphat) in der Asche der Pflanzen nach ihrer Verbrennung. Alle natürlichen Pflanzenaschen zeigen außerdem stets einen größeren oder geringeren Gehalt von **Natrium**, **Kiesel** und **Chlor**, sowie öfters von **Mangan** und Spuren von Aluminium. Gelegentlich enthalten sie Spuren von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt oder Zinn, wenn nämlich diese Schwermetalle aus dem Erdreich entnommen werden konnten. Experimentell ist indessen der Beweis geführt worden, daß die Pflanzen nicht nur, ohne Schaden zu leiden, die genannten Schwermetalle entbehren können, sondern auch das Natrium, das Chlor (mit einer Ausnahme für den Buchweizen) und das Silicium, selbst wenn diese Elemente hohe Prozente des normalen Aschengehalts ausmachen. Immerhin können die genannten Stoffe für die Pflanze wohl dienlich sein, in erster Linie dadurch, daß sie ihr gestatten, mit ihren wertvollsten Bestandteilen hauszuhalten. Es können so die absolut notwendigen Bestandteile für solche Reaktionen reserviert werden, in welchen sie sich nicht durch andere Elemente ersetzen lassen. Um ein Beispiel zu wählen, so ist zu vermuten, daß Natrium ohne Nachteil von der Pflanze zu gewissen Neutralisationen angewandt werden kann, so daß ein größerer Teil des Kaliumgehaltes für Eiweißsynthesen disponibel bleibt.

Als Aschenbestandteile oder besser anorganische Pflanzenbestandteile kommen somit in Betracht die Metalle Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen, Mangan, Aluminium (Zink, Kupfer, Zinn usw.) und die Säuren Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlorwasserstoffsäure. Dazu kommen in den Meeresalgen Brom- und Jodwasserstoffsäure, und schließlich kann hier noch die Salpetersäure angereiht werden, weil die autotrophen Pflanzen ihren Stickstoffbedarf hauptsächlich durch Aufnahme von Nitraten decken (vgl. Teil III).

Der totale Aschengehalt wechselt, wie zu erwarten, mit dem Alter, der Aufgabe und der Beschaffenheit der einzelnen Pflanzenorgane; Umstände, welche indessen in noch höherem Grade die quantitative Zusammensetzung der Asche beeinflussen. Die folgende Tabelle gibt einige Mittelwerte für die Totalmenge der Asche, sowie für ihre wichtigsten Bestandteile in verschiedenen Pflanzenabteilungen und in besonderen Organen:

	Totale Asche in Prozenten des Trockengewichtes	Die Asche enthält in Prozenten					
		PO_4	K	Ca	Mg	Fe	Na
Blätter der Kräuter . .	8—12	11—20	25—40	15—30	2—5	0,7—3	0,7—2
Blätter der Laubbäume . .	4,5	—	—	—	—	—	—
Blätter der Nadelbäume . .	2,5	—	—	—	—	—	—
Rinde	1,5—10	2—13	2—(30)[1]	—55[1]	0,2—3	0,3—2	0,3—1,5
Holz der Bäume	0,2—0,5	5—13	8—17	30—50	0,02—6	0,3—0,7	0,3—1,5
Speicherwurzeln und Rhizome	2—10	16—27	25—50	0,7—7	2—3,5	0,7—2	—
Samen	2—4	33—67	17—50	1—7	6—9	0,1—0,7	0,3—1,5
Pollen d. Kiefer	3—5,5	40	30	0,7	4,2	0,35	2,7
Sporen v. *Aspergillus Oryzae*	5	54	38	0,7	2,6	3,5	3
Hefezellen . . .	2—7	67	27	3,5	3,6	3,5	3
Fliegenpilz . .	8,3	22	42	0,3	1,3	2,6	0,5
Moose	3—9	—	—	—	—	—	—
Algen	10—20	—	—	—	—	—	—

Aus den mitgeteilten Werten geht deutlich hervor, daß die physiologische Funktion eines Organes für die Zusammensetzung der Asche entscheidend ist. So finden wir z. B. eine auffallende Ähnlichkeit zwischen der Asche von **Samen, Pollenkörnern, Hefezellen** und von **Pilzsporen**, welche bei aller Ungleichheit in systematischer und morphologischer Hinsicht sämtlich eine große Menge entwickelungsfähigen Eiweißes enthalten. Bezeichnend für diese Asche ist ihr Reichtum an Phosphorsäure und an Kalium, und zwar ist in der Mehrzahl der Fälle die Säure vorherrschend; der Gesamtgehalt von beiden beträgt oft 80 bis 90 Proz. An nächster Stelle steht das Magnesium mit einem Gehalt von rund 4 Proz. oder mehr, während das Calcium meist nicht diesen Wert erreicht. Der totale Aschengehalt von Samen wie von anderen eiweißreichen Speicherungsorganen ist niedrig, nämlich einige Prozent, selten über 5 Proz. des Trockengewichtes, und am aschenärmsten unter den verschiedenen Samenteilen sind die eigentlichen Nährgewebe. Während der Reife steigt die Aschenmenge in Samen, absolut gerechnet, jedoch langsamer als die Vermehrung organischer Substanz, und folglich sinkt der prozentische Aschengehalt. Es häufen sich Phosphorsäure und Magnesium an, während die übrigen Aschenstoffe ziemlich unverändert bleiben. Besonders fettreiche Samen zeichnen sich durch hohen Magnesiumgehalt aus; zwischen der Phosphorsäuremenge und der Art der Reservenahrung scheinen dagegen keine

[1]) Mit dem Alter sehr wechselnd.

Beziehungen zu bestehen. Die für Nadelbäume sonst charakteristische, relative Armut an Aschenstoffen kommt in den Samen nicht zum Vorschein, da die Aschenprozente hier meist größer sind als in Samen von Laubbäumen (etwa 4 bis 4,5 Proz. gegen 2 bis 2,5 Proz.).

Nur selten hat man größere Mengen von Natrium in Samenaschen gefunden, so bei *Beta vulgaris* 6,8 bis 12,8 Proz. Na; diese Pflanzenart ist im ganzen genommen reich an Natrium (s. unten).

Eisen kommt in Embryonen und Nährgeweben immer nur in sehr geringer, oft verschwindender Menge vor. In alten Pericarpien beobachtet man zuweilen beträchtliche, durch Gerbsäuren bewirkte Eisenanreicherungen, wie bei *Trapa natans*, dessen Früchte eine Asche mit bis 47,5 Proz. Eisen hinterlassen; dieselbe Asche enthält auch viel Mangan (Thoms).

Schwefel findet man vorzugsweise in der Asche von proteïnreichen Samen (zu 2,5 bis 10 Proz. SO_4'') angesammelt, aber die Regel ist nicht allgemein gültig. Die Asche von Mandeln z. B. enthält nur 0,5 Proz. SO_4. In der Samenasche von Cruciferen trifft man bis zu 8 Proz. SO_4, welche zum Teil von den Senfölglucosiden stammen.

Der meist geringe Chlorgehalt in Samen (rund 1 Proz.) erhöht sich bei vielen Halophyten, oft bei gleichzeitig hohem Natriumgehalt. In der Samenasche von *Cocos* z. B. hat man 13,5 Proz. Chlor und 6,3 Proz. Natrium gefunden.

Spuren von Aluminium, Mangan und Kupfer sind nicht selten in Samen. Die Nährgewebe der Kakaobohne hinterlassen eine Asche mit 0,002 bis 0,004 Proz. Cu.

Mit der Asche von Samen und Sporen zeigt diejenige von anderen proteïnreichen Pflanzen oder Pflanzenorganen im wesentlichen große Übereinstimmung; zu nennen sind hier die phanerogamen Holoparasiten und die höheren Pilze. Auch hier sind Phosphorsäure und Kalium in quantitativer Hinsicht maßgebend, der Magnesiumgehalt ist dagegen etwas geringer als in den Samen.

Diesen eiweißreichsten Bildungen reihen sich in mancher Hinsicht **Rhizome, Speicherwurzeln** und dergl. bezüglich Menge und Zusammensetzung der Asche an (s. Tabelle S. 208). Auch hier verzeichnen wir einen sehr bedeutenden, sogar absolut vorwaltenden Kaliumgehalt, während aber Magnesium und vor allem Phosphorsäure zurücktreten, und man kann sagen, daß die Rhizome physiologisch in der Mitte zwischen Samen und Blättern stehen. Der Calciumgehalt ist nicht so niedrig wie in der Samenasche und wird zuweilen sehr bedeutend (bis zu 60 Proz. im Rhabarberrhizom).

Etwa doppelt so reich an Asche wie die Samen sind die **grünen Blätter.** Hier trifft man, besonders in jungen Blättern, viel Kalium, während die Phosphorsäuremenge meist etwas hinter derjenigen der Rhizome zurücksteht. Das Calcium bildet einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Blattasche und übertrifft an Quantität die Phosphorsäure; seine mit dem Alter der Blätter meist stetig wachsende Menge bewirkt auch im allgemeinen eine Steigerung der totalen Aschenmenge dieser Organe. Bemerkenswert ist die Erscheinung, daß Blätteraschen durchgehends beträchtlich geringere Prozentzahlen des Trockengewichts in

Gebirgsgegenden (wenigstens im Alpengebiet) erreichen, als im Tiefland. Die Nadeln der Coniferen hinterlassen regelmäßig weniger Asche als die Blätter von Laubbäumen. In etiolierten und in albinotischen Blättern bemerkt man meist eine Herabsetzung der Aschenmenge und besonders des Calciumgehaltes. Sempervirente Blätter erhöhen langsam, aber stetig ihre Aschenprozente.

Es folgen einige Beispiele von ungewöhnlich **hohen** (a) und **niedrigen** (b) Aschenprozenten aus Blättern, auf das Trockengewicht berechnet:

	Proz.		Proz.
a) *Nicotiana tabacum*	17 bis 23	b) *Eriophorum*	2,7
Solanum tuberosum . . .	18 „ 26	*Pinus silvestris* . . .	1,5 bis 1,9
Beta vulgaris	29	*Picea excelsa*; *Larix*	2,5
Ricinus communis	20	*Syringa vulgaris*	3,5
Mesembryanthemum crystallinum	50	*Quercus pedunculata* .	3,5 bis 4,5

Der sehr wechselnde **Magnesiumgehalt** wächst nicht selten mit der Totalasche, wie folgende Beispiele von Blättern mit **hohem** (a) und niedrigem (b) Mg-Gehalt zeigen:

Mg in	Proz. der Totalasche	Mg in	Proz. der Totalasche
a) *Solanum tuberosum* . . .	12,3	b) *Larix decidua*	0,47
Beta vulgaris	15,5	*Thea chinensis*	0,48
Betula alba	9,2	*Trifolium pratense* . .	0,42
Stellaria media	13,1	*Agropyrum repens* . .	0,03

Calcium ist in der Regel reichlich vertreten, zumal in älteren Blättern; recht kleine Mengen findet man aber bei Gräsern und Halbgräsern (1,5 bis 5 Proz.; vgl. den geringen Oxalsäuregehalt dieser Familien, S. 17); ferner in den Nadeln einiger Coniferen (zuweilen 3 Proz. Ca in der Asche von *Larix*-Nadeln). Viele Wassergewächse werden ihrer alkalischen Reaktion zufolge mit Kalk stark inkrustiert.

Natrium kommt in nennenswerter Menge vor allem in fleischigen Blättern vor. Als Beispiele hoher Werte mögen *Spinacia* (26 Proz. Na), Möhren-, Rüben- (10 bis 30 Proz. Na), Kohlblätter genannt sein. Die Cactaceen und Halophyten sind ferner reich an Natrium.

Das **Eisen** der Blattasche beträgt zumeist 1 bis 2 Proz., kann aber bis gegen 15 Proz. steigen. Nicht selten ist ein großer Eisengehalt mit kleinem Magnesiumgehalt verbunden, und umgekehrt (vgl. oben):

Zuckerrübe . .	Spuren bis 1,7 Proz. Fe	*Larix decidua* . . .	4,5 Proz. Fe
		Agropyrum repens .	11,3 „ „
		Calluna vulgaris . .	12,5 „ „

In etiolierten *Pisum*-Blättern wurde mehr Eisen gefunden als in den grünen.

Mangan ist zuweilen ein bemerkenswerter Bestandteil der Blattaschen; besonders manganreich sind Tee- und Buchenblätter (die letzteren mit 7 Proz. Mn). Die Asche von Fichtennadeln enthält 5,6, diejenige von Kiefernnadeln 5 Proz. Mn. Häufiger trifft man geringere Mn-Mengen. So enthält die Asche von *Alnus*-Blättern 0,1 bis 0,2 Proz. Mn (I. Bolin).

Aluminium findet man nur zufälligerweise, z. B. zu 1,8 bis 2,8 Proz. in der Blattasche von *Rubus arcticus* auf Alaunboden (Bergstrand). Vereinzelt

steht ein sehr großer Aluminiumgehalt (25 Proz.) in der Asche von *Symplocos*-Blättern, welche Aluminiumkonkretionen im Palissadenparenchym absetzen.

Die Phosphorsäure übersteigt meist nicht 20 Proz. der Blattaschenmenge; Ausnahmen bilden viele Blätter von Laubbäumen (Buche, Esche, Roßkastanie, Birke) mit 30 bis 40 Proz. Phosphorsäure (PO_4'''). Gewisse Fettpflanzen, wie Arten von *Stapelia* und *Euphorbia*, führen reichlich Calciumphosphat.

Schwefelsäure findet sich gewöhnlich zu 3 bis 6 Proz. in Blattaschen; die Cruciferen verdanken jedoch ihren mit Senfölen gepaarten Sulfaten einen höheren Gehalt an SO_4-Gruppen (12 bis 25 Proz.).

Kieselsäure tritt in überaus wechselnden Mengen in Blättern auf (von Spuren bis zu 80 Proz. SiO_2 in der Asche). In der Regel schließen sich hohe Gehalte von Kieselsäure und von Calcium gegenseitig aus, wie in den Blättern der *Carex*-Arten und in der Asche folgender Coniferennadeln:

	Ca	SiO_2
Abies alba	46,5	8,2 Proz.
Picea excelsa	10,6	70,1 „
Larix decidua	3,0	84,3 „

Der Chlorgehalt in Blättern ist ebenfalls sehr wechselnd, sogar unabhängig von der Natriummenge. Auf Salzboden wird er ebensowohl bei gewöhnlichen Pflanzen wie bei den Halophyten gesteigert.

Unter den Aschenstoffen von Milchsäften trifft man besonders reichlich Calcium, z. B. bei *Euphorbia lathyris* und bei den Sapotaceen (als Oxalatmehl). Ferner soll Magnesium ein bedeutender Bestandteil vieler Milchsäfte, vor allem des Saftes von *Ficus elastica* sein (Molisch). Siehe auch Richter, Wien. Sitzber. 1902.

In ausgesprochenem Gegensatz zu den eiweißreichen Pflanzenorganen stehen auch hinsichtlich der Aschenbestandteile die Gerüstsubstanzen, deren Entwickelung abgeschlossen ist.

Im **Holz der Bäume** finden wir auffallend niedrige Werte für Kalium und Phosphorsäure; da außerdem der gesamte Aschengehalt außerordentlich gering ist — er beträgt oft weniger als 1 Proz. des Trockengewichts —, so wird der Pflanze durch den Holzkörper möglichst wenig von den genannten, wertvollen Aschenstoffen dauernd entzogen. Bei weitem reichlicher als alle übrigen Elemente ist das Calcium in der Holzasche vertreten. Einen erheblichen Anteil der Holzasche können in besonderen Fällen Mangan, Natrium oder Kieselsäure ausmachen, lauter Stoffe, welche für die meristematischen Teile ohne Bedeutung sind.

Das Holz der Laubbäume ist immer aschenreicher als dasjenige der Nadelbäume; diesen steht die Birke am nächsten, wie folgende Mittelwerte zeigen (nach Ebermeyer, Chemie der Pflanzen, S. 730):

Holz von Laubbäumen:	Aschengehalt in Proz.
Buche	0,46
Birke	0,33
Holz der Nadelbäume	0,17 bis 0,30

Ältere Holzteile zählen überhaupt zu den aschenärmsten unter allen Pflanzenprodukten. Diese Tatsache beruht darauf, daß die Saftströmung im Splint fortwährend Mineralstoffe, und zwar in erster Linie

Kalium und Phosphorsäure, aus diesem entfernt. Das Splintholz ist demnach in der Regel aschenreicher als das Kernholz:

	Asche des Splints	Asche des Kernholzes
	(in Proz. des Trockengewichts)	
Olea europaea	5,0	1,4
Larix decidua	2,3 bis 2,7	1,0 bis 1,8

Bei größerem Calciumgehalt können aber die Verhältnisse anders liegen, weil Calcium sich wie gewöhnlich in alternden Teilen ablagert.

Calcium ist im Weißtannenholz und im Fichtenholz nur in geringer Menge (*Abies alba* 7 Proz., *Picea excelsa* 20 Proz.) enthalten.

Natrium ist in ganz geringer Menge in den meisten Holzaschen anwesend. Höhere Werte sind selten (12 Proz. bei der Eberesche, 18,4 Proz. bei *Pinus montana*).

Eisen macht selten 1 Proz. der Holzasche aus, ein größerer Gehalt ist zu verzeichnen bei *Olea* (1,4 Proz.), *Pirus (Sorbus) aucuparia* (2,2 Proz.) und bei der Fichte (bis zu 7 Proz.).

Mangan ist ein vielleicht noch häufigerer Holzbestandteil als Eisen, und zwar vorzugsweise in Nadelhölzern:

Holzasche von		Holzasche von	
Abies alba . . .	20 bis 30 Proz. Mn	*Larix decidua*	9,5 Proz. Mn
Picea excelsa	17 „ „	*Betula alba* . .	7 bis 12 „ „
Pinus silvestris	12,7 „ „	*Fagus silvatica*	3,6 „ 5 „ „

Aluminium ist selten; eine australische Proteacee, *Orites excelsa*, liefert indessen eine Holzasche mit 18 bis 40 Proz. Al. Von Kobalt und Nickel hat man in Eichenholz Spuren gefunden.

Der Phosphorsäuregehalt in Holzaschen wird höher als gewöhnlich, wenn Calciumphosphat sich im Holz abscheidet, wie bei *Tectona grandis* der Fall ist (daselbst 40 bis 42,4 Proz. PO_4'''). Die Asche von Eichenholz enthält 29,7 Proz. PO_4''', diejenige von Ahornholz 27,7 Proz.

Relativ viel Schwefelsäure enthalten z. B. die Holzaschen von *Prunus mahaleb* (8,3 Proz. SO_4''), *Morus alba* (11,8 Proz.) und *Pinus strobus* (12,3 Proz.).

Kieselsäure und Chlor sind meist in sehr geringen Mengen vorhanden, was sogar für Holzaschen charakteristisch ist. Verhältnismäßig kieselsäurereiche Holzkörper haben *Picea excelsa* (bis zu 36,2 Proz. SiO_2) und *Olea europaea* (14,2 Proz. SiO_2). Hohen Chlorgehalt trifft man bei *Morus alba* (4,7 Proz.), bei *Aesculus* (6 Proz.) und bei *Prunus mahaleb* (11,2 Proz.).

In interessanter Weise zeigt sich in der **Rinde**, wie die Zusammensetzung der Asche mit der Funktion eines Organes wechselt; auch hier ist primär die gesamte chemische Beschaffenheit des Organes maßgebend. Solange die Rinde sich im Jugendstadium befindet und grün ist, steht sie den Blättern nahe und enthält auch, im ganzen genommen, eine analoge Mischung der verschiedenen Mineralstoffe wie jene. Sobald aber die Assimilation in der sekundären Rinde aufhört und ihre Funktion eine vorzugsweise mechanische wird, sinkt der Phosphorsäure- und Kaliumgehalt schnell, ferner der Magnesiumgehalt, während gleichzeitig die Calciummenge steigt, so daß allgemein gültige Mittelwerte für die genannten Aschenbestandteile sogar bei einer und derselben Art kaum fixiert werden können. Die totale Aschenmenge wird schließlich relativ niedrig, bleibt jedoch immer größer als im Holzkörper

derselben Pflanze, und die Zusammensetzung erinnert an diejenige der Holzasche. Auch in bezug auf die Rinde sind Nadelbäume aschenärmer als Laubbäume, nur die Birkenrinde zeigt den auffallend geringen Gehalt von 0,5 Proz. Asche.

Nicht immer sinkt der Aschengehalt in alten Rinden, bei *Fagus* z. B. tritt eine Steigerung mit dem Alter ein; es lagert sich hier bis zu 50 Proz. Calcium in die Rinde ein. In alter Eichenrinde hat man sogar 66 Proz. Ca (als Oxalat) gefunden. Übrigens variiert der Calciumgehalt ausgeprägt mit den Jahreszeiten und ist bedeutend größer im Herbst als im Frühling. Erhebliche Natriummengen kommen z. B. in der Rinde von *Ulmus* (7,5 Proz. Na) und von *Prunus avium* (11,8 Proz. Na) vor. Eisenreiche Aschen liefern zuweilen die Nadelbäume (5,5 bis 6 Proz. Fe) und die Birke (3,7 Proz. Fe); oft wurde indessen in der Rindenasche dieser Bäume nur sehr wenig Eisen (1 bis 2 Proz.) aber viel Mangan gefunden, z. B.:

	Mn in Proz. der Rindenasche
Abies alba	29
Picea excelsa	7,3
Betula alba	9,4 bis 12,9
Fagus silvatica	4,2

Aluminium bildet ausnahmsweise 6 Proz. der Rindenasche von *Picea excelsa*. Der meist unbedeutende Kieselsäuregehalt in Rinden kann in einzelnen Fällen erheblich werden, besonders bei niedrigem Calciumgehalt, wie in der Fichtenrinde mit bis zu 39 Proz. SiO_2. Auch Birken-, Eichen- und zumal Buchenrinde werden kieselreich. In der Asche der Kautorinde (von *Moquilea*) wurden bis 96 Proz. SiO_2 gefunden.

Gefäßcryptogamen. Bemerkenswert ist die reichliche Speicherung des sonst in Aschen seltenen Aluminiums in den *Lycopodium*-Arten. Die Asche von *L. alpinum* enthält 17 Proz. Al. SiO_2 macht 50 Proz. der Asche von *Pteridium aquilinum* aus und ihre Menge übertrifft hier sogar diejenige in den *Equisetum*-Aschen. Die *Equisetum*- und *Lycopodium*-Arten führen ziemlich viel Eisen.

Moose liefern normale Aschenmengen, abgesehen von einigen mit Kalk inkrustierten Formen, wo die Asche bis zu 50 Proz. des Trockengewichtes betragen kann. Die *Sphagnum*-Arten enthalten nur etwa 3 Proz. Asche, und diese ist reich an Eisen (bis zu 13 Proz.), aber verhältnismäßig arm an Kalium (15 Proz.) und an Phosphorsäure (7,5 Proz. PO_4''').

Algen sind im allgemeinen reich an Mineralstoffen; hervorzuheben ist der hohe Magnesium- und Schwefelsäuregehalt. Die Meeresalgen enthalten viel Chlor (28 bis 39 Proz. in *Laminaria*) nebst geringen Mengen von Brom und Jod; bei *Laminaria* kann die Jodmenge bis 0,06 Proz. des Trockengewichtes erreichen.

Hutpilze geben öfters 6 bis 7, zum Teil aber bis zu 15 Proz. Asche, auf das Trockengewicht berechnet. Wie in allen proteïnreichen Pflanzenteilen sind Kalium und Phosphorsäure vorherrschend (s. oben). Im Hymenium sind bedeutend mehr Mineralstoffe zu finden als im Stiel; bei *Boletus edulis* z. B. enthält der Hut 8,3 Proz., der Stiel nur 2 Proz. Asche.

Strauchflechten enthalten weniger Aschenstoffe als Krustenflechten.

Literatur: Ausführlichere Daten findet man in E. Wolff, Aschenanalysen, 1871 u. 1880.

AUTORENVERZEICHNIS.

(Siehe auch das Sachverzeichnis.)

Y.

Z.

SACHVERZEICHNIS.

(Nicht aufgenommene Pflanzenprodukte suche man unter den betreffenden Pflanzennamen.)

A.

B.

H.

I.

J.

M.

N.

O.

P.

T.

PFLANZENVERZEICHNIS.

(Alle Pflanzen und im Sachregister nicht aufgenommene Pflanzenprodukte sind unter dem lateinischen Namen zu suchen; Nomenklatur nach ENGLERs Syllabus, 5. Aufl., 1907.)

A.

B.

Q.

R.

S.

Berichtigungen und Nachträge.

Seite 7: An Stelle der Nerolformel ist zu setzen: $(CH_3)_2 . C : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : CH . CH_2OH$.

„ 33, Zeile 20 von unten, soll stehen: ... wird der Jodüberschuß nach Zugabe von 10 prozentiger Jodkaliumlösung und Verdünnen mit Wasser mit Thiosulfatlösung titriert.

„ 39, Zeile 13 von oben, steht Phenylrest statt Phenylhydrazinrest.

„ 69, Zeile 20 von unten, steht THOMSON statt THOMSEN.

„ 100: Nach Usninsäure ist einzuschieben: Agaricinsäure, $C_{22}H_{40}O_7 + 1^1/_2 H_2O$, aus *Polyporus officinalis*, dreibasische Oxysäure, vermutlich ein Homologes der Citronensäure; siehe THOMS und VOGELSANG, Ann. 357.

„ 134, Zeile 14 von oben, steht $C_{20}H_{37}O_2$ statt $C_{20}H_{32}O_2$.

„ 135, Zeile 1 von oben, steht $C_{27}H_{44}O$, F. 71° statt $C_{30}H_{48}O$, F. 115–116° (EMMERLING, Chem. Ber. 41).

„ 135, Zeile 19 von oben, steht *Phytostigma* statt *Physostigma*.

„ 136, Zeile 9 von oben, steht 21 Proz. statt 34,3 Proz. (11 Atome).

„ 148: Zur Konstitution des Santonins vgl. auch A. ANGELI und MARINO (Accad. d. Lincei 1907).





BESTELLSCHEIN.



Hiermit wird bei der Buchhandlung

aus dem Verlage von **Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig** bestellt:

Expl. **Ladenburg, Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart.** 4. vermehrte Auflage. Geheftet Mark 12.—.

Expl. do. do. Gebunden Mark 13.50.

Expl. **Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen.** Geheftet Mark 40.—.

Expl. do. do. Gebunden Mark 42.—.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.

Expl. **Jahrgang 1886—1899** einschließl. der General-Register soweit erschienen zum Vorzugspreise von Mark 900.— (Ladenpreis Mark 1360.—).

Expl. **Jahrgang 1900—1902,** lieferbar sofort nach Erscheinen.

Expl. **Jahrgang 1903—1904.** Preis Mark 162.—.

Expl. **Jahrgang 1905 und Fortsetzung** bis zur Abbestellung.

Expl. Verlagskatalog kostenlos.

Betrag folgt hier nebengehend — ist nachzunehmen.

(Nichtgewünschtes ist zu durchstreichen.)

Ort, Datum und Name.

Vorwort.

Der Aufschwung der organischen Chemie zwang die Chemiker zur Zersplitterung ihrer Arbeitskraft. Farb- und Sprengstoffe, sowie therapeutisch wertvolle Substanzen bilden seit langem den Gegenstand von Spezialwissenschaften. Seit einer Reihe von Jahren hat auch die Chemie der Riechstoffe wie eine eigene Schulung der Chemiker, so auch eine eigene Behandlung des Stoffes erforderlich gemacht.

Vorliegendes Büchlein wurde in seinen wesentlichen Bestandteilen bereits vor fünf Jahren zu Papier gebracht. Es schwebte mir als Ziel vor, die Riechstoffe in ähnlicher Weise zu bearbeiten, wie G. Schultz die organischen Farbstoffe geschildert hat. Inzwischen sind weite Gebiete der Aromatika von anderen Autoren mit großem Geschick erschöpfend beschrieben worden. Dennoch schien mir eine Zusammenfassung alles dessen, was wir von den wohlriechenden Substanzen wissen, von einem einheitlichen Standpunkte aus noch Reiz zu bieten und einem — wenn auch nicht dringenden — Bedürfnisse abzuhelfen. Das Verständnis des Wesens der Riechstoffe, ihrer physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften, ist ihrer Synthese erste Vorbedingung. Es kann gar nicht genug gefördert werden, schon mit Hinblick auf den Wunsch, daß die deutsche Wissenschaft auch auf diesem Felde chemischer Arbeit ihre Vorherrschaft behaupten möge. Wenn auch die Erforschung der wichtigsten Duftstoffe in den letzten Jahren großartige Erfolge gezeitigt hat, so ist doch die künstliche Darstellung dieser Körper vielfach noch nicht geglückt, und an einen zielbewußten Aufbau angenehm riechender Verbindungen ist vor der Hand noch nicht zu denken. Man macht sich keiner Übertreibung schuldig, wenn man sagt, daß die Chemie der Riechstoffe erst im Beginn ihrer Entwickelung ist.

Ich hoffe, daß die Verteilung der Materie auf die einzelnen Kapitel den Beifall der Fachgenossen finden wird. Die Isolierungs- und Darstellungsmethoden wurden am ausführlichsten behandelt, weil sie am meisten geeignet sind, das bisher Geleistete zu erläutern und die Wege zu künftiger Arbeit zu weisen. Stets wurde auf die Literatur hingewiesen. Selbstverständlich wurden auch die Patente, ohne deren stete Berücksichtigung ein modernes Werk chemischen Inhalts nicht denkbar ist, in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Inhaltsverzeichnis.

Adam, Dr. Georg, **Die Entnebelung von gewerblichen Betriebsräumen.** Eine gewerbliche Studie. Auf Veranlassung des Vereins der Deutschen Textilveredelungsindustrie herausgegeben. gr. 8. ℳ 2.—.

Adam, Dr. Georg, **Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage.** Dargestellt für die Industrie, unter besonderer Berücksichtigung der Textilveredelungsindustrie. Auf Veranlassung des Vereins der Deutschen Textilveredelungsindustrie Düsseldorf. gr. 8. ℳ 3.—.

Arzruni, Andreás, **Physikalische Chemie der Krystalle.** Mit 8 Abbildungen. gr. 8. ℳ 7.50.

Aschan, Prof. Ossian, **Chemie der alicyklischen Verbindungen.** Mit vier eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 40.—, geb. ℳ 42.—.

Aschan, Prof. Ossian, **Die Konstitution des Kampfers und seine wichtigsten Derivate.** Die theoretischen Ergebnisse der Kampferforschung monographisch dargestellt. gr. 8. ℳ 3.50.

Baeyers, Adolf von, **Gesammelte Werke.** Herausgegeben zur Feier des siebzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. Zwei Bände. Mit dem Porträt des Verfassers in Photogravure und eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 16.—, geb. ℳ 20.—.

Bauer, Emil, **Gärungstechnische Untersuchungsmethoden für die Praxis der Spiritus- und Preßhefe-Industrie,** mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und der Kohlehydrate. Ein Hand- und Hilfsbuch für Gärungstechniker, landwirtschaftliche und technische Lehranstalten und Versuchsstationen. Mit 40 Abbildungen. gr. 8. ℳ 14.—.

Bauer, Emil, **Abriß der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik,** mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie als Anhang zu den Gärungstechnischen Untersuchungsmethoden. Mit 26 Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—.

Baumert, Dr. Georg, **Lehrbuch der gerichtlichen Chemie.** In zwei Bänden. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Georg Baumert, Prof. Dr. M. Dennstedt und Dr. F. Voigtländer. gr. 8.

I. Band. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—

II. Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. Mit 98 Abb. einschließlich einer farbigen Spektraltafel. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Classen, Prof. Dr. A., **Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.** Unter Mitwirkung von H. Cloeren. gr. 8.
I. Band. Mit 78 Abbildungen und 1 Spektraltafel. geb. ℳ 20.—.
II. Band. Mit 133 Abbildungen und 2 Spektraltafeln. geb. ℳ 20.—.

Cohn, Dr. Georg, **Die Riechstoffe.** gr. 8. ℳ 6.—.

Cohn, Dr. Georg, **Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate.** Lex.-8. ℳ 12.—.

Cohnheim, Prof. Dr. Otto, **Chemie der Eiweißkörper.** 2. vollständig neu bearbeitete Auflage. gr. 8. ℳ 8.50, geb. ℳ 9.50.
Die erste Auflage erschien als Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmers Ausführlichem Lehrbuch der Chemie. IX. Band.

Crookes, William, **Die Genesis der Elemente.** Ein Vortrag, gehalten in der „Royal Institution" zu London am 18. Februar 1887. 2. deutsche Ausgabe von W. Preyer. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 1.—.

Curie, Mme. S., **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen.** Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann. 3. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.80.

Dennstedt, Prof. Dr. M. und Dr. F. Voigtländer, **Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw.,** unter besonderer Berücksichtigung der Photographie mit einem Anhange über Brandstiftungen. Für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Juristen, Polizeiorgane usw. Mit 98 Abbildungen einschließlich einer farbigen Spektraltafel. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Doelter, Prof. Dr. C., **Petrogenesis.** Mit einer Lichtdrucktafel und fünf eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 7.—, geb. ℳ 7.80.

Donath, Dr. B., **Die Grundlagen der Farbenphotographie.** Mit 35 Abbild. und 1 farbigen Ausschlagtafel. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

Emmerling, Dr. O., **Die Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien.** Mit 7 Lichtdrucktafeln. gr. 8. ℳ 4.—.

Engler, C., und **J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation.** gr. 8. ℳ 6.—.

Erdmann, Professor Dr. H., **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** 4. Auflage. Mit 303 Abbildungen, 95 Tabellen, 1 Rechentafel u. 7 farb. Tafeln. ℳ 15.—, geb. in Lnwd. ℳ 16.—, geb. in Halbfrz. ℳ 17.—.

Monographien. ☞ Illustriertes Prospektheft kostenlos. ☜

Fischer, Prof. Emil, **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.** 7. neu durchgesehene und vergrößerte Auflage. Mit 19 Abbild. ℳ 2.50, geb. ℳ 3.—, mit Schreibpapier durchschossen ℳ 3.40.

Fischer, Prof. Emil, **Synthesen der Purin- und Zuckergruppe.** Vortrag, gehalten am 12. Dezember 1902 vor der Schwedischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm. gr. 8. ℳ —.80.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, **Das Studium der technischen Chemie** an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen. gr. 8. ℳ 2.50.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, **Chemische Technologie auf den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands.** ℳ 1.25. Ergänzung zu der vorstehenden Schrift „Das Studium der technischen Chemie".

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. 16. neu bearbeitete und verbesserte Auflage. 3. unveränderter Abdruck des 1895 erschienenen Werkes. Mit 48 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. ℳ 12.—, geb. ℳ 14.—. (Übersetzungen des Werkes erschienen in England, Frankreich, Holland und Italien.)

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. 6. stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit zahlr. Abbildungen. gr. 8.
I. Band. 5. Abdruck. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.50.
II. Band. 3. Abdruck. ℳ 18.—, geb. ℳ 19.50.

Frühling, Prof. Dr. R., **Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung,** zum Gebrauch im Laboratorium zusammengestellt. 2. vermehrte Auflage. Zugleich Ergänzungsheft zu des Verfassers Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen. 6. Auflage. Mit 31 Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.60.

Frühling, Prof. Dr. R., **Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen.** 6. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zum Gebrauche zunächst für die Laboratorien der Zuckerfabriken, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirte und Steuerbeamte, sowie für technische und landwirtschaftliche Lehranstalten. Mit 133 Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 12.80.

Gänge, Dr. C., **Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie, Spektralanalyse, Mikroskopie, Polarisation.** Praktische Anleitung zu wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen mit Hilfe optischer Instrumente nebst theoretischer Erklärung der beobachteten Erscheinungen. Mit Tabellen der Emissions- und Absorptionsspektra in Wellenlängen, zahlreichen Abbild. im Text und 24 Spektraltafeln. gr. 8. ℳ 18.—.

Gentele, J. G., **Lehrbuch der Farbenfabrikation.** Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben, zum Gebrauche für Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten. 3. umgearbeitete und stark vermehrte Auflage, herausgegeben von Dr. A. Buntrock.

I. Band. **Die Erdfarben.** Mit 102 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Gnehm, Prof. Dr. R., **Die Anthracenfarbstoffe.** Mit Abbild. ℳ 3.—.

Groth, P., **Tabellarische Übersicht der Mineralien.** Nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet. 4. vollständig neu bearbeitete Auflage. gr. 4. ℳ 7.—.

(Eine Übersetzung des Werkes erschien in Frankreich.)

Guttmann, Dr. Leo F., **Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse.** gr. 8. geb. ℳ 2.40.

Guttmann, Oscar, **Handbuch der Sprengarbeit.** 2. Auflage. Mit 146 Abbild. im Text und auf 4 Tafeln. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Handwörterbuch der Chemie, Neues. Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie und unter Mitwirkung von Fittig, Fresenius, Hesse, Meyer, Schaer, Schütze, Thierfelder, Wichelhaus und anderen Gelehrten bearbeitet und redigiert von Dr. Hermann v. Fehling, weil. Professor der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von Dr. Carl Hell und (vom VII. Bande an) Dr. Carl Haeussermann, Professoren der Chemie an der königl. Technischen Hochschule in Stuttgart. Mit in den Text gedruckten Abbild. gr. 8. In Lieferungen à ℳ 2.40.

I. Band (Lieferung 1—13). Abatmen bis Benzylurethan. ℳ 31.20.
II. Band (Lieferung 14—26). Beraunit bis Elektrum. ℳ 31.20.
III. Band (Lieferung 27—40). Elementaranalyse bis Kyrtolith. ℳ 32.40.
IV. Band (Lieferung 41—53). Lab bis Phenoïnsäure. ℳ 31.20.
V. Band (Lieferung 54—67). Phenol bis Ryakolith. ℳ 34.80.
VI. Band (Lieferung 68—82). Sabadillin bis Stromzinn. ℳ 36.—.

[Handwörterbuch der Chemie, Neues.]
VII. Band (Lieferung 83—98). Strontian bis Toluol. ℳ 38.40.
VIII. Band 1.—5. Lieferung. [99—103.] à ℳ 2.40.
(Fortsetzung unter der Presse.)

Haushofer, Prof. Dr. K., **Leitfaden für die Mineralbestimmung.** Mit 56 Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.50.

Haushofer, Prof. Dr. K., **Mikroskopische Reaktionen.** Als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse. Mit 137 Abbild. ℳ 4.50.

Hempel, Prof. Dr. Walther, **Gasanalytische Methoden.** 3. Auflage. Mit 127 Abbildungen. gr. 8. ℳ 8.—, geb. ℳ 10.—.

Henniger, Prof. Dr. K. A., **Chemisch-analytisches Praktikum** als Leitfaden bei den Arbeiten im chemischen Schullaboratorium. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Mit 21 Abbildungen. gr. 8.
Ausgabe A ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—. Ausgabe B ℳ 1.50, geb. ℳ 2.—.

Herm, Dr. phil. Walter, **Repetitorium der Chemie für Techniker.** Kurzgefaßtes Lehrbuch, enthaltend eine Einleitung in die Chemie und eine Abhandlung der wichtigsten Elemente und ihrer Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der technisch angewandten Körper, ihrer Eigenschaften und Darstellungsmethoden. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.—, geb. ℳ 3.50.

Heumann, Prof. Dr. Karl, **Die Anilinfarben und ihre Fabrikation.** Mit vielen Abbildungen. gr. 8.
I. Teil. Triphenylmethan-Farbstoffe. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
II. Teil. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
III. Teil. 1. Hälfte. ℳ 20.—, geb. ℳ 22.—.
2. Hälfte. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.
IV. Teil. 1. Hälfte. ℳ 30.—, geb. ℳ 32.—.
2. Hälfte. I. und 2. Abteilung. ℳ 50.—, in zwei Bänden geb. ℳ 56.—.

II. und III. Teil nach des Verf. Tode fortgesetzt von Prof. Dr. Paul Friedlaender. IV. Teil, bearbeitet von Prof. Dr. Gustav Schultz.

Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 3. Auflage. Mit 404 Abbildungen. ℳ 19.—, geb. ℳ 20.—.

Heusler, Dr. Fr., **Die Terpene.** gr. 8. ℳ 5.—.

Höfer, Prof. Hans, **Das Erdöl und seine Verwandten.** Geschichte, physikalische und chemische Beschaffenheit, Vorkommen, Ursprung, Auffindung und Gewinnung des Erdöles. 2. Auflage. Mit 18 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. gr. 8. ℳ 10.—, geb. ℳ 11.—.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.** 2. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8.

1. Heft. Die chemische Dynamik. ℳ 6.—.
2. Heft. Die chemische Statik. ℳ 4.—.
3. Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. ℳ 4.—.

(Übersetzungen des Werkes erschienen in England und Frankreich.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Ansichten über die organische Chemie.** Zwei Teile in einem Bande. gr. 8. ℳ 16.80.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Die Lagerung der Atome im Raume.** 2. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Johannes Wislicenus. Mit 19 Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 4.60. (Eine Übersetzung des Werkes erschien in England.)

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Acht Vorträge über physikalische Chemie,** gehalten auf Einladung der Universität Chicago, 20. bis 24. Juni 1901. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. ℳ 2.50.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.** gr. 8.

I. Heft. Mit 34 eingedruckten Abbildungen. ℳ 4.—.

Hoffmann, Dr. Reinhold, **Ultramarin.** Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—, geb. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Einleitung in die moderne Chemie.** Nach einer Reihe von Vorträgen, gehalten in dem Royal College of Chemistry zu London. 6. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 5.—.

Hofmann, Prof. Dr. Aug. Wilh. v., **Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde.** Gesammelte Gedächtnisreden. Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut. Drei Bände. gr. 8. ℳ 20.—, geb. ℳ 23.—.

Hofmeister, Prof. Dr. Franz, **Die chemische Organisation der Zelle.** Ein Vortrag. gr. 8. ℳ —.60.

Hofmeister, Prof. Dr. Fr., **Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediziner.** 2. neu durchgesehene und vervollständigte Auflage. gr. 8. ℳ 3.50, geb. ℳ 4.—.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig (1.—15. Jahrgang.), R. Benedikt-Wien (1.—4. Jahrg.), C. A. Bischoff-Riga (1.—15. Jahrg.), G. Bodländer-Braunschweig (13. Jahrg.), A. Coehn-Göttingen (14. und 15. Jahrg.), M. Delbrück-Berlin

[Jahrbuch der Chemie.]

(11—15. Jahrg.), O. Doeltz-Clausthal (11.—12. Jahrg.), F. F. Dürre-Aachen (1.—10. Jahrg.), J. M. Eder-Wien (1.—15. Jahrg.), Th. Fischer-Berlin (13.—14. Jahrg.), P. Friedlaender-Wien (4.—15. Jahrg.), C. Haeussermann-Stuttgart (1.—15. Jahrg.), A. Herzfeld-Berlin (11.—15. Jahrg.), G. Krüss-München (1.—3. Jahrg.), F. W. Küster-Clausthal (5.—12. Jahrg.), W. Küster-Tübingen (11.—15. Jahrg.), J. Lewkowitsch-London (5.—15. Jahrg.) M. Märcker-Halle (1.—10. Jahrg.), A. Morgen-Hohenheim (12.—15. Jahrg.), W. Muthmann-München (9.—11. Jahrgang), W. Nernst-Göttingen (1.—4. Jahrg.), M. Nierenstein-Liverpool (15.—16. Jahrg.), F. Quincke-Leverkusen (12.—15. Jahrg.), F. Röhmann-Breslau (1.—10. Jahrg.), O. Sackur-Breslau (16. Jahrg.), K. Seubert-Hannover (4.—8. Jahrg.), K. Spiro-Straßburg i. E. (16. Jahrg.), A. Werner-Zürich (12.—14. Jahrg.) herausgeg. von Richard Meyer-Braunschweig. gr. 8.

I. Jahrgang 1891. 1892. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
Aus dem Verlage von H. Bechhold in Frankfurt a. M. übernommen.
II. Jahrgang 1892. 1893. geb. in Lwd. ℳ 12.—, in Hfrz. ℳ 13.50.
III. Jahrgang 1893. 1894. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
IV. Jahrgang 1894. 1895. geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.50.
V. Jahrgang 1895. 1896. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VI. Jahrgang 1896. 1897. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VII. Jahrgang 1897. 1898. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
VIII. Jahrgang 1898. 1899. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
IX. Jahrgang 1899. 1900. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
X. Jahrgang 1900. 1901. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XI. Jahrgang 1901. 1902. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XII. Jahrgang 1902. 1903. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIII. Jahrgang 1903. 1904. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XIV. Jahrgang 1904. 1905. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XV. Jahrgang 1905. 1906. ℳ 14.—, geb. in Lwd. ℳ 15.—, in Hfrz. ℳ 16.—.
XVI. Jahrgang 1906. 1907. ℳ 16.—, geb. in Lwd. ℳ 17.—, in Hfrz. ℳ 18.—.

Jahrbuch der Chemie. General-Register über die Jahrgänge 1891 bis 1900 (Bände I bis X) zusammengestellt von W. Weichelt. gr. 8. ℳ 10.—, geb. in Lnwd. ℳ 11.—, in Hlbfrz. ℳ 12.—.

Jahrbuch, Technisch-Chemisches. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie.. Herausgegeben von Dr Rudolf Biedermann. gr. 8.

XXII. Jahrgang. 1899. Mit 164 Abbild. 1902. geb. ℳ 15.—.
XXIII. Jahrgang. 1900. Mit 150 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.
XXIV. Jahrgang. 1901. Mit 124 Abbild. 1903. geb. ℳ 15.—.
XXV. Jahrgang. 1902. Mit 72 Abbild. 1904. geb. ℳ 15.—.

[Jahrbuch, Technisch-Chemisches.]
XXVI. Jahrgang. 1903. Mit 36 Abbild. 1905. geb. ℳ 15.—.
XXVII. Jahrgang. 1904. Mit 50 Abbild. 1906. geb. ℳ 15.—.
Aus dem Verlage von Carl Heymann-Berlin übernommen. XXVIII. Jahrg. 1905 u. d. Presse.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von F. Fittica. gr. 8.
Für 1886. 6 Hefte. 1888—90. ℳ 60.—.
Für 1887. 6 Hefte. 1890—91. ℳ 70.—.
Für 1888. 7 Hefte. 1890—93. ℳ 75.—.
Für 1889. 7 Hefte. 1892—95. ℳ 72.50.
Für 1890. 7 Hefte. 1894—97. ℳ 80.—.
Für 1891. 7 Hefte. 1896—98. ℳ 76.50.
Für 1892. 7 Hefte. 1897—1900. ℳ 88.—.

—— General-Register für die Berichte 1877 bis 1886. gr. 8.
I. Teil. Autoren-Register. 1898. ℳ 30.—.
II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. ℳ 70.—.

—— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer. gr. 8.
Für 1893. 8 Hefte. 1900—01. ℳ 85.—.
Für 1894. Herausgegeben von W. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni 10 Hefte. 1901—03. ℳ 100.—.
Für 1895. Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni. 11 Hefte. 1902—04. ℳ 114.—.
Für 1896. Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer. 8 Hefte. 1897—1901. ℳ 90.—.
Für 1897. Herausgeg. von G. Bodländer. 10 Hefte, 1901—02. ℳ 108.—.

—— General-Register für die Berichte von 1887 bis 1896. gr. 8.
I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. ℳ 50.—.
II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1907. ℳ 80.—.

—— Begründet von J. Liebig und H. Kopp, unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. gr. 8.
Für 1898. 11 Hefte. 1903—05. ℳ 104.—.
Für 1899. 10 Hefte. 1904—05. ℳ 102.—.

Vorzugspreise der Serie 1886—99 einschließl. der obigen Generalregister M. 1000.—, anstatt M. 1455.—. Einzelne Jahrgänge können nur zu dem Ladenpreise abgegeben werden.

Für 1900. 9 Hefte. 1906—07. ℳ 92.—.
Für 1901. Heft 1 bis 5. ℳ 60.—.
Für 1903. 9 Hefte. 1904—05. ℳ 85.—.
Für 1904. 11 Hefte. 1905—07. ℳ 110.—.

Kerl, Bruno, **Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie.** 3. Aufl. Bearbeitet von Eduard Cramer und Dr. Hermann Hecht. Mit 518 eingedruckten Abbildungen und einer Tabelle. ℳ 45.—, geb. ℳ 48.50.

Köhler, Dr. Hippolyt, **Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze** aus Abfällen und Nebenprodukten mit besonderer Berücksichtigung der Entfärbungskohle. Nach dem gegenwärtigen Stande dieser Industrie und unter Benutzung der besten Quellen bearbeitet. 2. vermehrte Auflage. Mit 96 eingedruckten Abbild. gr. 8. ℳ 10.—.

Kopp, Prof. Dr. H., **Beiträge zur Geschichte der Chemie.** 3 Stücke. Mit einer Tafel. gr. 8. ℳ 30.—.

Kuenen, Prof. Dr. J. P., **Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie.** Mit neun eingedruckten Abbildungen. ℳ 6.50, geb. ℳ 7.10.

Laar, J. J. van, **Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme.** Eingeleitet durch zwei Vorträge über nichtverdünnte Lösungen und über den osmotischen Druck. gr. 8. ℳ 3.50, geb. ℳ 4.20.

Ladenburg, A., **Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie von Lavoisier bis zur Gegenwart.** 4. vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.50.

Landolt, Prof. Dr. H., **Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und dessen praktische Anwendungen.** Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner, Dr. F. Schütt, Dr. L. Berndt, Dr. T. Posner. 2. gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geb. in Lnwd. ℳ 18.—, in Hlbfrz ℳ 19.—.

Landauer, Dr. John, **Die Spektralanalyse.** Mit 44 in den Text gedruckten Abbildungen und 1 farbigen Spektraltafel. gr. 8. ℳ 4.—.

Langer, Carl und Victor **Meyer, Pyrochemische Untersuchungen.** Mit 17 Abbildungen. gr. 8. ℳ 4.—.

Ledebur, Prof. A., **Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien.** 7. neu bearbeitete Auflage. Mit 24 in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 3.50, geb. ℳ 4.50.

Lewkowitsch, Dr. J., **Laboratoriumsbuch für die Fett- u. Ölindustrie.** kl. 4. ℳ 6.—.

Lewkowitsch, Dr. J., **Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse.** In zwei Bänden. Mit 1 Tafel, 92 eingedruckten Abbildungen und 748 Tabellen. gr. 8. ℳ 32.—, geb. ℳ 34.—.

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftl. und mathematischer

Liebig, Prof. Dr. Justus Freiherr v., **Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie.** 9. Auflage. Im Auftrage des Verfassers herausgegeben von Prof. Dr. Ph. Zöller. gr. 8. ℳ 16.60.

Lippmann, Prof. Dr. Edmund O. v., **Die Chemie der Zuckerarten.** 3. völlig umgearbeitete Auflage der vom Vereine für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches mit dem ersten Preise gekrönten Schrift: Die Zuckerarten und ihre Derivate. In 2 Halbbänden. gr. 8. ℳ 30.—, geb. ℳ 34.—.

Lunge, Prof. Dr. Georg, **Tabellen für Gasanalysen, gasvolumetrische Analysen, Stickstoffbestimmungen usw.** Imp.-Fol. ℳ 2.—.

Meyer, Prof. Dr. Richard, **Die Teerfarbstoffe.** Begonnen von Prof. Dr. P. A. Bolley und Prof. Dr. Emil Kopp. Fortgesetzt unter Mitwirkung von Prof. Dr. R. Gnehm. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8.
1. Teil. ℳ 10.—. 2. Teil ℳ 15.—. 3. Teil ℳ 15.—.

Meyer, Prof. Dr. Victor, **Die Thiophengruppe.** gr. 8. ℳ 11.—.

Mohr, Dr. Fr., **Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode** von Geh.-Rat Prof. Dr. Alexander Classen. 7. umgearbeitete und vermehrte Auflage mit 191 Abbild. ℳ 35.—, geb. ℳ 37.50.

Muspratts theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie. Begonnen von F. Stohmann und Bruno Kerl. 4. Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter bis zum sechsten Bande herausgegeben von F. Stohmann, nach dessen Tode fortgesetzt von H. Bunte. Mit zahlr. Abbild. gr. 4.

I. Band. (Äther bis Brom.) Mit 502 Abbildungen. In 32 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 38.40, geb. ℳ 41.—.

II. Band. (Brot bis Essigsäure.) Mit 614 Abbildungen. In 31 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 37.20, geb. ℳ 39.80.

III. Band. (Farbstoffe und Färberei bis Gummi.) Mit 578 Abbildungen. In 31 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 37.20, geb. ℳ 39.80.

IV. Band. (Harze und Balsame bis Kupfer.) Mit 709 Abbildungen. In 36 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 43.20, geb. ℳ 45.80.

V. Band. (Leim bis Molybdän.) Mit 674 Abbildungen. In 34 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 40.80, geb. ℳ 43.40.

VI. Band. (Nahrungs- und Genußmittel bis Petroleum.) Mit 761 Abbild. u. 1 Karte. In 36 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 43.20, geb. ℳ 45.80.

VII. Band. (Phosphor bis Stärke.) Mit 691 Abbildungen. In 31 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 38.40, geb. ℳ 41.—.

Monographien. ☞ **Illustriertes Prospektheft kostenlos.** ☜

[Muspratts Chemie.]

VIII. Band. (Steinkohlenteer bis Vanadium.) Mit 415 Abbildungen. In 28 Lieferungen à ℳ 1.20. ℳ 33.60, geb. ℳ 36.20.

X. Band. (Zucker.) Lieferung 1—13. Mit 367 Abbildungen. à ℳ 1.20.

IX. Band in Vorbereitung.

Einbanddecken in Halbfranz (Deckel mit Leinen überzogen) à Band ℳ 1.40.

Verlangen Sie gratis Sonderprospekt.

Naumann, Prof. Dr. A., **Technisch-thermochemische Berechnungen zur Heizung, insbesondere mit gasförmigen Brennstoffen.** Aufgaben mit ausführlichen Lösungen als Leitfaden für Praktiker und zur Übung für Studierende. gr. 4. ℳ 6.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Lehr- und Handbuch der Thermochemie.** gr. 8. ℳ 15.—.

Naumann, Prof. Dr. A., **Zur Jahrhundertfeier des Geburtstages Justus Liebigs am 12. Mai 1903.** Akademische Festrede und eingeschaltete aktenmäßige Belege. Mit Justus Liebigs Porträt in Stahlstich. gr. 8. ℳ 2.—.

Nencki, Marceli, **Opera omnia.** Gesammelte Arbeiten von Professor M. Nencki. Mit dem Porträt des Verfassers in Photogravure, einem Faksimile und 15 Tafeln. Zwei Bände. Lex.-8. ℳ 45.—.

(In Kommission.)

Nernst, Prof. W., und Dr. A. **Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, ihre Theorie und praktische Verwertung mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen.** Mit 11 Abbildungen. gr. 8. ℳ 2.—, kart. ℳ 2.40.

Ostwald, Prof. Dr. W., **Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für jedermann. gr. 8.

I. Teil. Allgemeines. Mit 46 Abbildungen. ℳ 4.80, geb. ℳ 5.50.

II. Teil. Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen. Mit 32 Abbildungen. ℳ 7.20, geb. in Lnwd. ℳ 8.—.

(Übersetzungen erschienen in Böhmen, Holland und Schweden.)

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., **Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.** 7. Aufl., neu bearbeitet von Prof. Dr. Rob. Otto. Für Chemiker, Apotheker, Medizinalbeamte und Juristen, Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen. Mit eingedruckten Abbildungen und einer farbigen (lithographierten) Tafel. gr. 8. ℳ 8.—.

Post, Prof. Dr. Jul., **Chemisch-technische Analyse.** Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht. Unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen

[Post, Chemisch-technische Analyse.]
in dritter vermehrter und verbesserter Auflage herausgegeben von Prof. Dr. Bernhard Neumann. gr. 8. Bisher erschienen:

I. Band vollständig geheftet ℳ 23.50, gebunden ℳ 25.—.

Daraus einzeln:

I. Band. 1. Heft. Wasser und Abwässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- und Kraftgase. ℳ 4.80.

I. Band. 2. Heft. Leuchtgas, Calciumcarbid und Acetylen, Erdöl, Teeröle, Paraffin, Montanwachs, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt, Fette, fette Öle, Glyzerin, Kerzen, Seifen. ℳ 7.50.

I. Band. 3. Heft. Eisen, Metalle (außer Eisen), Metallsalze. ℳ 7.—.

I. Band. 4. Heft. Anorganische Säuren, Soda, Kalisalze, Pottasche, Salpeter, Brom, Chlor, Chlorkalk, Schwefelnatrium, Antichlor, Tonerde, Aluminiumsulfat. ℳ 4.20.

II. Band. 1. Heft. Kalk, Kalksandsteine, Zement und Gips, Tonwaren, Glas, Glasuren. ℳ 5.50.

II. Band. 2. Heft. Rübenzucker, Stärke, Dextrin, Traubenzucker, Bier, Wein, Spiritus, Essig, Holzgeist. ℳ. 10.—. — Weitere Hefte im Erscheinen.

Rakusin, M. A., **Die Untersuchung des Erdöles u. seiner Produkte.** Eine Anleitung zur Expertise des Erdöles, seiner Produkte und der Erdölbehälter. Mit 59 Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—, geb. ℳ 13.—.

Reychler, Prof. Dr. A., **Physikalisch-chemische Theorien.** Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von Dr. B. Kühn. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Roozeboom, Prof. Dr. H. W. Bakhuis, **Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.** gr. 8.

I. Heft. Die Phasenlehre-Systeme aus einer Komponente. Mit 54 Abbildungen. ℳ 5.50.

II. Heft. Systeme aus zwei Komponenten. 1. Teil. Mit 149 Abbild. und zwei Tafeln. ℳ 12.50.

Roscoe-Schorlemmers Ausführliches Lehrbuch der Chemie. gr. 8. Erster und zweiter Band: Anorganischer Teil in zwei Bänden. 3. gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage von Sir Henry E. Roscoe und Prof. Dr. Alexander Classen.

I. Band. Mit 401 Abbildungen und einer Tabelle. ℳ 26.—, geb. in Lnwd. ℳ 27.—, in Hlbfrz. ℳ 28.—.

II. Band. Mit drei Spektraltafeln, sowie 228 Abbildungen im Text und auf zwei Tafeln. ℳ 26.—, geb. in Lnwd. ℳ 27.—, in Hlbfrz. ℳ 28.—.

Tiemann-Gärtners Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer. Zum Gebrauch für Apotheker, Ärzte, Chemiker, Fabrikanten, Medizinalbeamte und Techniker. Bearbeitet von Dr. G. Walter und Prof. Dr. A. Gärtner. 4. vollständig umgearbeitete u. verm. Aufl. Mit 40 Abbild. und Tafeln. gr. 8. ℳ 24.—, geb. ℳ 26.—.

Travers, Prof. Dr. Morris W., **Experimentelle Untersuchung von Gasen.** Mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, K. C. B. Deutsch von Dr. Tadeusz Estreicher. Nach der englischen Auflage vom Verfasser unter Mitwirkung des Übersetzers neu bearbeitet und erweitert. Mit 1 Tafel und 144 Abbild. gr. 8. ℳ 9.—, geb. ℳ 10.—.

Vogel, Prof. Dr. J. H., **Neue gesetzliche und technische Vorschriften,** betreffend Kalziumkarbid und Acetylen in Deutschland, Österreich und der Schweiz. Mit Erläuterungen und mit Anweisungen zur Prüfung von Acetylenanlagen. gr. 8. ℳ 2.40, geb. ℳ 3.40.

Walker, Prof. James, **Elementare anorganische Chemie.** Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von M. Egebrecht und E. Bose. Mit 42 Abbild. gr. 8. ℳ 4.50, geb. ℳ 5.—.

Walker, Prof. James, **Einführung in die physikalische Chemie.** Nach der 2. Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von Dr. H. v. Steinwehr. Mit 48 Abbildungen. gr. 8. ℳ 6.—, geb. ℳ 7.—.

Walter, Dr. B., **Die Oberflächen- oder Schillerfarben.** Mit 8 Abbildungen und einer Tafel. gr. 8. ℳ 3.60.

Weinstein, Prof. Dr. B., **Thermodynamik und Kinetik der Körper.**

I. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Mit Abbildungen. gr. 8. ℳ 12.—.

II. Band. Absolute Temperatur. Die Flüssigkeiten. Die festen Körper. Thermodynamische Statik und Kinetik. Die (nicht verdünnten) Lösungen. gr. 8. ℳ 16.—.

III. Band. 1. Halbband. Die verdünnten Lösungen. Die Dissoziation. Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus. (Erster Teil.) gr. 8. ℳ 12.—.

Werner, Prof. Dr. A., **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.** gr. 8. ℳ 5.—, geb. ℳ 5.80.

Wichelhaus, Prof. Dr. H., **Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.** 2. durch Nachträge ergänzte Ausgabe. gr. 8. ℳ —.80.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse kostenfrei.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Anleitung zur Untersuchung

der für die Zuckerindustrie

in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen.

Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage

herausgegeben von

Prof. Dr. R. Frühling,

gerichtlich vereidigtem Handels-Chemiker zu Braunschweig, staatlich anerkannt für Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen.

Zum Gebrauche zunächst für die ... riken,

ferner für ... , sowie

Mit 134 ... 80 ℳ

Lehrb ... mie

Z

Dr. (

Professor u. Le

für Nahrun ... t,

ischen

urg

Erster Band

Stoffen i

Gebrauch

sichtigung

digung dur

Preis geh. 1

Zweiter Ba

Sperma u

Mit 98 Abb

Preis geh. 9

Einfüh

oder die Lehre

und ihren

Für

a. o. Professor

Mit 18 Abbildungen u

Ausf

